



TU Clausthal

Zur Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen
mit den Methoden der Betriebsfestigkeit

Dissertation

Zur Erlangung des Grades eines
Doktor-Ingenieurs
vorgelegt von

Dipl.-Wirtschaftsing. Saskia Bonitz
aus Bad Harzburg

genehmigt von der
Fakultät für Mathematik/ Informatik und Maschinenbau
der Technische Universität Clausthal

Tag der mündlichen Prüfung
06.04.2016

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.dnb.de> abrufbar.

Bibliographic information published by the Deutsche Nationalbibliothek

The Deutsche Nationalbibliothek lists this publication in the Deutsche Nationalbibliografie; detailed bibliographic data are available in the Internet at <http://dnb.dnb.de>.

Vorsitzender der Promotionskommission:	Prof. Dr. rer. nat. Alfred Weber
Hauptberichterstatler:	Prof. Dr.-Ing. Alfons Esderts
Mitberichterstatler:	Prof. Dr.-Ing. Thomas Turek

Dissertation Clausthal 2016

D 104

© **PAPIERFLIEGER VERLAG** GmbH, Clausthal-Zellerfeld, 2016
Telemanstraße 1 · 38678 Clausthal-Zellerfeld
www.papierflieger.eu

Urheberrechtlich geschützt, alle Rechte vorbehalten. Ohne ausdrückliche Genehmigung des Verlages ist es nicht gestattet, das Buch oder Teile daraus auf fotomechanischem Wege (Fotokopie, Mikrokopie) zu vervielfältigen.

1. Auflage, 2016

ISBN 978-3-86948-533-1

Vorwort

Bei der wissenschaftlichen Arbeit am Institut für Maschinelle Anlagentechnik und Betriebsfestigkeit und der daraus resultierenden Dissertation haben mich viele Menschen begleitet, bei denen ich mich hiermit herzlichst bedanken möchte:

Für die wissenschaftliche Betreuung und Förderung meiner Dissertation danke ich Herrn Professor Alfons Esderts, Herrn Professor Thomas Turek von der TU Clausthal danke ich für die Übernahme des Zweitgutachtens. Darüberhinaus bedanke ich mich auch bei dem Prüfungsvorsitzenden Herrn Professor Alfred Weber von der TU Clausthal.

Ebenso möchte ich mich auch bei meinen ehemaligen Kollegen am Lehrstuhl für Betriebsfestigkeit und bei Frau Karin Friedrichs bedanken. Besonders sei hier Herr Dr.-Ing. Rainer Masendorf zu nennen, der mit seiner Bereitschaft zur Diskussion zum Entstehen dieser Arbeit beigetragen hat. Für die tatkräftige Unterstützung möchte ich mich bei den Kollegen der Werkstatt bedanken.

Mein ganz besonderer Dank gilt meinen Eltern, die mich immer auf meinem Lebensweg unterstützen und mir damit überhaupt diese Promotion ermöglicht haben. Meiner Schwester Frau Dr. rer. pol. Tanja Quante und meinem Schwager Herrn Dr. jur. Andreas Quante danke ich für die aufmunternden Worte.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch meinem langjährigen Partner Sebastian, der zu diesem Promotionsvorhaben entscheidend beigetragen hat.

Kurzfassung

Die Lebensdauer von Brennstoffzellen ist abhängig von den Betriebszuständen (Strom und Spannung), die während der Laufzeit auftreten. Durch eine Bewertung der Betriebszustände kann während der Entwicklung neuer Brennstoffzellen eine Prognose über die zu erwartende Lebensdauer getroffen werden. Während des Betriebs von Brennstoffzellen kann eine Abschätzung der Restlebensdauer erfolgen oder die Auswirkung einer Änderung der Betriebsführung auf die Lebensdauer bewertet werden. Für die Abschätzung der Lebensdauer ist ein Modell erforderlich, dass die wesentlichen Einflussgrößen berücksichtigt. Im Folgenden werden die Methoden der Betriebsfestigkeit zur Lebensdauerprognose von schwingend beanspruchten Bauteilen auf das System Brennstoffzelle übertragen. Maßgeblich sind hier die Höhe und die Häufigkeit der Beanspruchung. Die Betriebsfestigkeitsrechnung dient zur Abschätzung der Lebensdauer bei zufallsartiger Last-Zeit-Funktion auf der Basis von Bauteileigenschaften bei Beanspruchung mit konstanter Lastamplitude. Dazu müssen der zufallsartigen Beanspruchungs-Zeit-Funktion durch Zählverfahren (Klassierung) die Beanspruchungen entnommen werden. Anschließend wird jeder Beanspruchung ein Schädigungsbeitrag zugewiesen.

Brennstoffzellen wie z.B. eine Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) werden im Betrieb häufig mit wechselnden elektrischen Lasten beansprucht. Änderungen der abgegebenen elektrischen Leistung führen zu wechselnden Stromdichten in A/cm^2 bzw. Zellspannungen in V. Mit der Betriebsdauer sinkt die Leistung der Brennstoffzelle durch Degradationseffekte, was sich in einer Abnahme der Zellspannung bei konstanter Stromdichte widerspiegelt. Neben der zeitabhängigen Degradation können auch Einzelereignisse, z.B. Start/Stopp-Vorgänge oder Ereignisse, die

zu einer Unter-versorgung an der Kathoden- und Anodenseite führen, einen Schädigungsbeitrag leisten.

Mit dem hier vorgestellten Konzept kann die Lebensdauer von PEMFCs abgeschätzt werden. Für die Abschätzung der Degradationskoeffizienten werden Literaturwerte und Erfahrungen von Experten herangezogen.

Abstract

The lifetime of fuel cells depends on the operating conditions (current and voltage) which occur during the period of use. Through an assessment of operating conditions a forecast of the expected lifetime can already be made during the development phase of new fuel cells. During operation of fuel cells an estimate of the residual lifetime can be carried out or the effect of certain in the operational management (optimization) can be evaluated in the lifetime. A model is used to estimate the lifetime considering the main influencing factors. In this work the methods of fatigue strength for lifetime prediction of cyclic loaded components are being transferred on the system fuel cell. Relevant are the height and the numbers of cycle of the loads. The calculation of fatigue strength is used to estimate the lifetime with randomized load-time-function based on components behaviour at constant loads. For this purpose, relevant stress information is extracted from stress-time function by counting methods. Subsequently, each stress is assigned to a damage content.

Proton Exchange Membrane Fuel Cell (PEMFC) are often stressed in operation with dynamic electrical loads. Changes in the electrical power output result in alternating current densities in A/cm^2 or cell voltages in V. During operation time the power of the fuel cell become less by degradation effects, which is reflected in a decrease in the cell voltage at a constant current density. In addition to time-dependent degradation also individual events, such as start/stop operations or events that lead to an undersupply at the cathode and anode side, make a damage content. With the concept presented here the lifetime of PEMFCs can be estimated. For determination of the degradation coefficients literature values and experience of experts are being used.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Zielstellung.....	1
2	Zusammenfassung	4
3	Stand der Technik	6
3.1	Betriebsfestigkeit schwingend beanspruchter Bauteile.....	6
3.1.1	Grundlagen der Betriebsfestigkeit.....	7
3.1.2	Beanspruchung schwingender Bauteile	8
3.1.2.1	Zählverfahren	11
3.1.3	Beanspruchbarkeit schwingender Bauteile	16
3.1.4	Lebensdauerberechnung schwingender Bauteile	18
3.2	Die Brennstoffzelle	25
3.2.1	Historie und Funktion der Brennstoffzelle	25
3.2.2	Degradationsmechanismen einer Brennstoffzelle	33
3.2.3	Bisherige Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen	39
4	Übertragung der Methoden der Betriebsfestigkeit auf die Brennstoffzelle	41

4.1	Alterung einer Brennstoffzelle	41
4.2	Methodik zur betriebsfesten Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen	45
4.2.1	Normalbetrieb	47
4.2.2	Leerlaufspannung	53
4.2.3	Start-Stopp	55
4.2.4	Schnelle Stromänderungen.....	57
4.2.5	Gesamtschädigung.....	58
4.3	Technische Umsetzung der Methode	59
4.3.1	Normalbetrieb	61
4.3.2	Leerlaufspannung	62
4.3.3	Start-Stopp	63
4.3.4	Schnelle Stromänderungen.....	63
4.3.5	Gesamtschädigung.....	65
4.4	Anwendung auf reale Messdaten	67
4.4.1	Messdaten ZSW	67
4.4.2	Messdaten ZBT.....	75

4.5	Treffsicherheit.....	86
5	Ausblick	90
6	Literaturverzeichnis.....	92

1 Einleitung und Zielstellung

Die Möglichkeit zur rechnerischen Lebensdauerabschätzung ist Voraussetzung, um das Ziel wirtschaftlichen Leichtbaus für schwingend beanspruchte metallische Bauteile zu erreichen. Grundlage der Lebensdauerberechnung sind experimentell ermittelte Festigkeitskennwerte, die auf ein neues Bauteil übertragen werden. Für metallische Bauteile unter schwingender Beanspruchung liegen zahlreiche experimentell bestimmte Festigkeitskennwerte vor. Darüber hinaus liegen Erfahrungswerte für verschiedene Einflussgrößen vor, sodass der Aufwand für den experimentellen Festigkeitsnachweis stark verringert werden kann. Die rechnerische Lebensdauerabschätzung wird in weiten Bereichen der Technik eingesetzt, Schwerpunkte bilden Bahn-, Flugzeug- und Automobilindustrie. Das Konzept der rechnerischen Lebensdauerabschätzung für metallische Bauteile soll auf PEMFC übertragen und an die geänderten Anforderungen angepasst werden.

Aufgrund des langfristigen politischen Ziels, den CO₂-Ausstoß auf lediglich 95 g CO₂/km zu reduzieren, werden im Bereich Automobilindustrie neue Antriebsstrategien untersucht [BUND08]. Eine Möglichkeit des neuen Antriebs ist die Nutzung des Potentialunterschiedes zwischen Wasserstoff und Sauerstoff, welche in der Brennstoffzelle realisiert wird. Die genauen Kenntnisse über ihre lebensdauerbeeinflussenden Faktoren im Betrieb sind bis heute unbekannt. Aus diesem Grund sind Versuche unerlässlich, welche als Ergebnis Aufschluss auf einen relevanten Lebensdauerfaktor geben.

Das Forschungsprojekt „Entwicklung von Lebensdauerprognosemodellen von Brennstoffzellen“, welches vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie gefördert wurde, ist die Fragestellung bearbeitet wurden, welche Ereignisse während der Lebensdauer einer Brennstoffzelle beeinträchtigen und welche Mechanismen diese Ereignisse verursachen. Zusammen mit den Instituten Institut für Solare Energiesysteme (ISE), Zentrum für Brennstoffzellen Technik (ZBT), Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg (ZWT) und dem Energie-Forschungszentrum Niedersachsen (EFZN) sind zwei Modelle zur Abschätzung der Lebensdauer entwickelt wurden. Eine Abschätzung der Lebensdauer von Brennstoffzellen erfolgt mithilfe eines physikalisch-chemischen Modells, welches die Mechanismen beschreibt, die durch schädigungsrelevante Ereignisse verursacht werden [HEYN15].

Diese Arbeit befasst sich mit dem zweiten Modell, welches eine Lebensdauerabschätzung mit den Methoden der Betriebsfestigkeit angewandt auf Brennstoffzellen, insbesondere der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle, ermöglicht.

Da dieses Modell neuartig ist, müssen zunächst schädigungsrelevante Ereignisse definiert werden. Hierfür sind Versuchsreihen durchgeführt wurden, deren Ergebnisse hinsichtlich ihrer lebensdauerbeeinflussenden Ereignisse untersucht werden mussten. Diese Messsignale wurden vom ISE, ZBT und ZSW zur Verfügung gestellt. In den Versuchsreihen, aus welchen die Messsignale resultieren, wurde eine Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle (PEMFC) oder ein Brennstoffzellenstack untersucht. Aus diesem Grund kann die Abschätzung der Lebensdauer lediglich auf diese Art von Brennstoffzelle angewandt werden. Weiterhin muss ein Faktor bestimmt werden, mit dessen

Hilfe der Lebensdauereinfluss quantifiziert werden kann. Darüberhinaus muss ein Lebensdauerende definiert werden, bei dem keine Nutzung der Brennstoffzelle mehr möglich ist oder nur noch eingeschränkt. Die Vorgehensweise zur Lebensdauerabschätzung richtet sich nach der Betriebsfestigkeit.

Im Folgenden wird zuerst auf die klassische Betriebsfestigkeit eingegangen und die Lebensdauerabschätzung von metallischen Bauteilen erläutert, siehe Kapitel 3.1. Weiterhin wird in Kapitel 3.2 die Funktion der Brennstoffzelle vorgestellt und Degradationsmechanismen beschrieben. Außerdem werden bisherige Modelle zur Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen vorgestellt. Das Kapitel 4 befasst sich mit dem Forschungsziel und beinhaltet die Übertragung der Methoden der Betriebsfestigkeit auf die Brennstoffzelle. Hierin werden die relevanten Ereignisse definiert und erläutert wie aus den bereitgestellten Messsignalen detektiert werden können. Als erstes wird das Modell abstrakt beschrieben. Im Anschluss wird über die programmiertechnische Umsetzung berichtet, um dann auf die Anwendung des Modells auf Messdaten schließen zu können. Damit eine Bewertung des Lebensdauerabschätzungsmodells durchgeführt werden kann, wird in Kapitel 4.5 über die Treffsicherheit berichtet.

2 Zusammenfassung

Eine Alternative zu den konventionellen Automobilantrieben stellt die Brennstoffzelle dar. Aufgrund von Potentialunterschieden zwischen Wasserstoff und Sauerstoff kann mittels der Polymerelektrolytmembran-Brennstoffzelle dieser Vorgang kontrolliert stattfinden. Als Nebenprodukt aus diesem Prozess entstehen Wasser, Wärme und elektrische Energie, welche genutzt werden kann. Für einen wirtschaftlichen Betrieb der Brennstoffzelle z.B. im Automobilbereich sind Kenntnisse über ihre Lebensdauer unerlässlich. Die Lebensdauerabschätzung ist im Bereich Betriebsfestigkeit eine gängige Methode, welche auf die Brennstoffzelle angewandt wird.

Mithilfe von gesammelten Messdaten diverser Versuche werden die lebensdauerbeeinflussenden Ereignisse definiert. Die Lebensdauer von Brennstoffzellen wird durch die Häufigkeit eines Ereignisses beeinflusst oder durch die Dauer eines Zustandes, in der die Brennstoffzelle verweilt. Mittels Experten können vier Ereignisse aus einem Stromdichte-Zeit-Verlauf und einer Einzelzellspannungs-Zeit-Verlauf ermittelt werden. Diese sind im einzelnen der Normalbetrieb, Leerlaufspannung, Start-Stopp-Vorgänge und schnelle Stromänderungen. Diese Ereignisse werden direkt mit ihrem Schädigungsbeitrag bewertet, welcher als Spannungsabfall über der Zeit oder als Spannungsabfall je Häufigkeit definiert ist. Anschließend werden die Schädigungen akkumuliert, was zu einem Gesamtschaden und somit zu einem lebensdauerreduzierenden Faktor der Brennstoffzelle führt. Mit genauen Kenntnissen über die Degradationsraten ist nicht nur eine Verbesserung der

Treffsicherheit möglich, sondern auch ein Übertrag auf andere Brennstoffzellentypen.

Die Treffsicherheit dieses Modells wurde anhand von Versuchsdaten verifiziert. Im Vergleich zum Versuch weicht die rechnerische Lebensdauerabschätzung der untersuchten Datensätze um maximal den Faktor 7 ab, wie er auch bei metallischen Bauteilen auftreten kann.

3 Stand der Technik

Dieses Kapitel beschreibt zunächst die Vorgehensweise einer Lebensdauerberechnung schwingend beanspruchter metallischer Bauteile und im Folgenden die Brennstoffzelle ab Kapitel 3.2.

3.1 Betriebsfestigkeit schwingend beanspruchter Bauteile

Die rechnerische Lebensdauerabschätzung wird zunehmend wichtiger, da Entwicklungszeiten kürzer werden und somit eine kostengünstigere Entwicklung möglich ist. Voraussetzung einer treffsicheren Lebensdauerberechnung sind die Kenntnisse über die Beanspruchung und die Beanspruchbarkeit des Bauteils.

Ziel der Betriebsfestigkeitsrechnung ist die Abschätzung der Lebensdauer eines Bauteils bei schwingender Beanspruchung mit zufallsartig wechselnden Lastamplituden. Diese dynamischen, wechselnden Amplituden müssen im Betrieb gemessen werden oder mittels numerischer Simulation berechnet werden. Dabei müssen in jedem Fall die wesentlichen und charakteristischen Beanspruchungen im Zeit- und Häufigkeitsbereich abgebildet werden. Der Zeitbereich kann zur Kontrolle dienen. Allerdings ist es auch möglich, dass aus dem Zeitbereich ein erhöhtes Verständnis der spezifischen Betriebsbeanspruchung durch Ereignisse eintritt. Zur Abschätzung der Lebensdauer bildet die Häufigkeit der Beanspruchung die Basis. Dazu wird der Zeitbereich klassiert. Bei der Klassierung geht die Information über die Reihenfolge, wie auch über die Frequenzen verloren. Ausgangspunkt der Berechnung ist die Beanspruchbarkeit des Bauteils bei konstanter Lastamplitude, der sogenannten Wöhlerlinie. Aus der Wöhlerlinie eines

Bauteils oder Werkstoffs kann die Information über die ertragbare Beanspruchung und ihre dazugehörigen Schwingspielzahlen gewonnen werden. Die Betriebsfestigkeitsrechnung bewertet die Beanspruchung mit Hilfe der Beanspruchbarkeit des Bauteils. Das Ergebnis Rechnung ist zu konservativ. Die Betriebsfestigkeitsrechnung neigt zur Überschätzung der Lebensdauer um den Faktor 5. [HAIB06], [GUDE99], [EULI94]

3.1.1 Grundlagen der Betriebsfestigkeit

Die Schwingfestigkeit existiert bereits seit fast 200 Jahren. Der Clausthaler Oberbergrat Julius Albert erkannte schon um das Jahr 1828 ein Zusammenhang zwischen einer wiederkehrenden Last und dem daraus resultierenden Schaden. Er beobachtete, dass Kettenglieder, an denen Förderkörbe befestigt waren, aufgrund von Materialermüdung nach einiger Betriebszeit versagten, obwohl die Belastung unterhalb der Zugfestigkeit lag. Anschließend führte er systematische Untersuchungen zur Haltbarkeit dieser Kettenglieder unter realitätsnahen Bedingungen durch [ALBE37]. Die Geburtsstunde der Schwingfestigkeit wird jedoch dem deutschen Ingenieur August Wöhler zugeschrieben, welcher den Zusammenhang zwischen einer konstanten schwingenden Last und der Lebensdauer von Radsatzwellen verdeutlichen konnte [WÖHL58]. Die nach ihm benannte Wöhlerlinie bildet die Grundlage für eine Lebensdauerberechnung und wurde erst 70 Jahre nach den Erkenntnissen von August Wöhler in [KLOT36] geprägt. Sie ist das Ergebnis einer Reihe von Versuchen mit jeweils konstanter Amplitude (Einstufenschwingversuchen), vgl. Abbildung 3.1, eines Werkstoffs bzw. Bauteils.

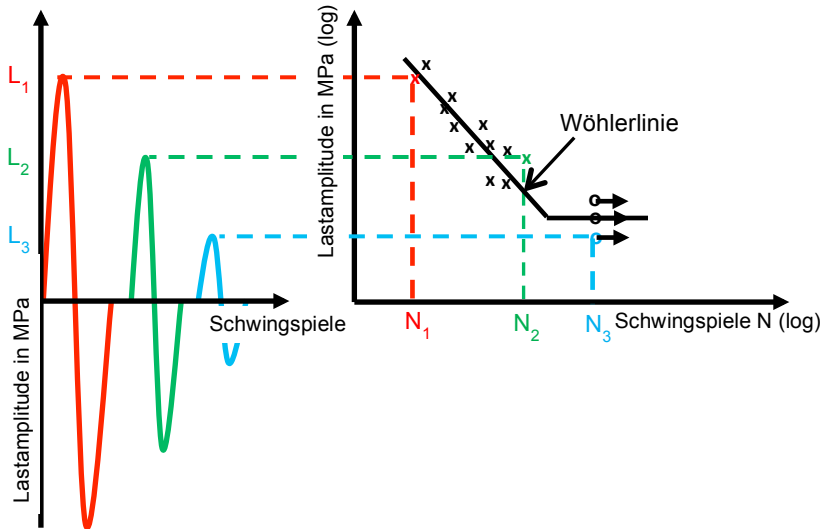


Abbildung 3.1: Beanspruchbarkeit eines schwingenden Bauteils

Metallische Bauteile können auch durch stochastische Lasten beansprucht werden. Im Jahr 1939 ermittelte Ernst Gäßner den Zusammenhang zwischen variierender Beanspruchung und der Lebensdauer von Flugzeugbauteilen [GASS39].

3.1.2 Beanspruchung schwingender Bauteile

Für eine Abschätzung der Lebensdauer ist die genaue Kenntnis über die im Betrieb auftretende Beanspruchung notwendig. Hierzu müssen die charakteristischen Beanspruchungen im Betrieb des Bauteils abgebildet werden. Um die Beanspruchung eines Bauteils zu ermitteln, können entweder Messungen im Betrieb durchgeführt oder auch Lasten berechnet werden. Zur Berechnung von auftretenden Beanspruchungen werden numerische

Simulationsmodelle verwendet. Dieses Verfahren findet beispielsweise Anwendung in der Fahrzeugindustrie. Bei der Messung der Lasten werden Dehnungsmessstreifen verwendet, welche mittels Dehnungsänderung eine Beanspruchung wiedergeben [HOFF87]. Ergebnis der Messung wie auch der Simulation sind Beanspruchungsamplituden oder Lastamplituden über der Zeit (Beanspruchungs-Zeit-Funktion), die durch Ereignisse während des Betriebes verursacht wurden. Maßgeblich für die Lebensdauer schwingend beanspruchter Bauteile ist die Häufigkeit und Höhe der auftretenden Beanspruchungsamplituden. Die Frequenzanalyse kann weiterhin Aufschluss über das Auftreten hoher Amplituden geben, ist aber für die Berechnung der Lebensdauer von geringer Bedeutung, da sie verfahrensbedingt verloren geht. Die Beanspruchungs-Zeit-Funktionen (BZF) können in deterministische und stochastische Funktionen unterschieden werden. Liegt eine gewisse Gesetzmäßigkeit vor, wie es beispielsweise bei Walzprozessen der Fall ist. Stochastische BZF_n sind regellose Beanspruchungen und treten bei einer Schlechtwegmessung eines Federbeins auf. In der Regel besteht die Betriebsbeanspruchung aus einer zufallsartigen Abfolge verschieden hoher Beanspruchungsamplituden, der Beanspruchungs-Zeit-Funktion, Abbildung 3.2. [KÖHL12]

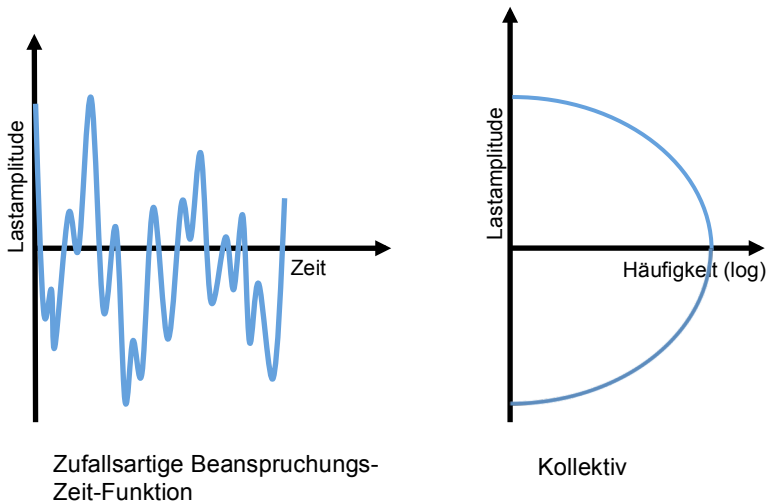


Abbildung 3.2: Von der Beanspruchungs-Zeit-Funktion zum Kollektiv, schematische Darstellung

Mit Hilfe von Zählverfahren, dem Klassieren, wird der große Datenumfang stark reduziert und der Vergleich verschiedener Beanspruchungs-Zeit-Funktionen ermöglicht. Dabei werden die Amplituden nach ihrer Höhe sortiert und ihre Häufigkeit gezählt. Als Ergebnis von Zählverfahren liegen 2D-Kollektive oder 3D-Kollektive (Matrizen) vor, vgl. Abbildung 3.2 rechts, welche die Beanspruchungshöhe und ihre Häufigkeit beinhalten. In der Betriebsfestigkeit existiert eine Vielzahl von Zählverfahren, welche alle die zeitliche Abfolge, die Reihenfolge, der Beanspruchungs-Zeit-Funktion nicht berücksichtigen. Üblicherweise ist die Beanspruchungs-Zeit-Funktion stark durchmischt, sodass dieses Vorgehen zulässig ist [KOE112].

3.1.2.1 Zählverfahren

Um gleichartigen Beanspruchungen vergleichen zu können, werden Zählverfahren, oder Klassierverfahren genannt, verwendet. Da die Lebensdauer von metallischen Bauteilen von Höhe und Häufigkeit der Amplituden abhängt, wird mittels Zählverfahren die Beanspruchungs-Zeit-Funktion in eine Häufigkeitsverteilung von Amplituden überführt, dem Kollektiv. Grundsätzlich erfolgt eine Einteilung der Beanspruchung in Klassen, um eine Zählung zu ermöglichen, vgl. Abbildung 3.3.

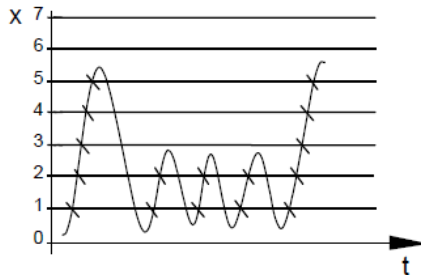


Abbildung 3.3: Einteilung der Beanspruchungs-Zeit-Funktion in Klassen

Liegt eine Beanspruchung zwischen zwei Klassen, so wird sie der darüber liegenden Klasse zugeordnet. Weiterhin werden kleine Schwingungen unterdrückt, welche zum Beispiel keinen Schädigungsbeitrag aufweisen. Die einzelnen Klassen aus der BZF können in Abhängigkeit der Einteilung in einem getreptten Kollektiv dargestellt werden. Ein beispielhaftes Kollektiv ist aus der nachstehenden Abbildung zu entnehmen.

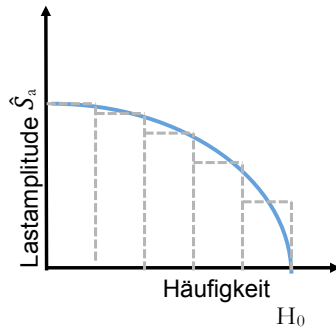


Abbildung 3.4: Beispielhaftes Kollektiv

Ein Kollektiv lässt sich durch drei Größen beschreiben:

- dem Kollektivhöchstwert \hat{S}_a ,
- dem Kollektivumfang H_0 ,
- und die Kollektivform v .

Wie in Abbildung 3.4 kann das gestufte Kollektiv in einem konvexen Graphen dargestellt werden. Dieser Graph kann mit der nachstehenden Gleichung beschrieben werden [HAIB06]:

$$H = H_0 \cdot 1 - \left(\frac{S_a}{\hat{S}_a} \right)^v \quad /1/$$

Alle Zählverfahren lassen sich in ein- oder zweiparametrische Verfahren untergliedern [GUDE99]. Neben den Amplituden kann auch die Mittelspannung von Bedeutung sein, wodurch die zweiparametrische Zählung eingeführt wurde [TEIC41]. Die Zählverfahren haben eine erheblich Datenreduktion zur Folge. So gehen die Information über der Reihenfolge, die Frequenz der Schwingspiele und die Schwingungsform verloren [KOEH12].

Der Reihenfolgeeinfluss kann jedoch vernachlässigt werden, da im Allgemeinen eine hohe Durchmischung der Belastung vorliegt.

Für die Lebensdauerabschätzung metallischer Bauteile wird üblicherweise die Rainflowzählung empfohlen, da diese Zählung den Vorteil hat, dass sie neben der Information der Amplitude und der Häufigkeit zusätzlich die Information über die Mittelspannung enthält. Bei der Rainflowzählung werden geschlossene Hysteresen gezählt. Das Ergebnis der Rainflowzählung ist eine Matrix, Abbildung 3.5.

		Zielklasse							
		1	2	3	4	5	6	7	8
Startklasse	1								
	2								
	3				1				
	4			1					
	5							1	
	6								
	7								
	8	2	2					1	

Abbildung 3.5: Rainflowmatrix [JENN04]

Für eine vereinfachte graphische Darstellung sollte die Klassengrenzenüberschreitungs- oder die Bereichspaarzählung verwendet werden. Je nach Anwendungsgebiet werden verschiedene Klassiermethoden empfohlen. Bei der Momentanwertzählung werden Zeiten gezählt, die ein Messsignal innerhalb einer Klasse verweilt.

Bei der Momentanwertzählung wird das Messsignal zunächst in Klassen eingeteilt. Wie in Abbildung 3.6 ersichtlich wurde dieses Messsignal in 8 Klassen unterteilt. Weiterhin wird das Signal in gleichlange Zeitintervalle gegliedert.

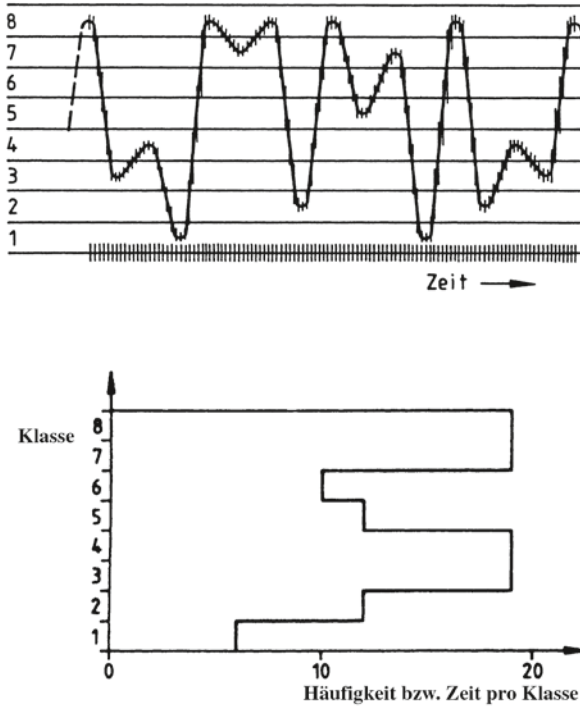


Abbildung 3.6: Momentanwertzählung [KÖHL12, S.59]

Anschließend wird der Messwert innerhalb der vorliegenden Klasse gezählt. Als Ergebnis liegt ein Kollektiv vor, welches die Dauer je Klasse wieder gibt.

Die dargestellte einparametrische Momentanwertzählung wird verwendet, um Aussagen über diverse Statistiken wie z.B. über Drehzahlen, Drücke, Geschwindigkeiten und Temperaturen zu tätigen.

Die Momentanwertzählung kann auch zweiparametrisch erfolgen. Hierbei werden zwei verschiedene Signale benötigt und die Zeit innerhalb eines Klassenpaares gezählt, vgl. Abbildung 3.7.

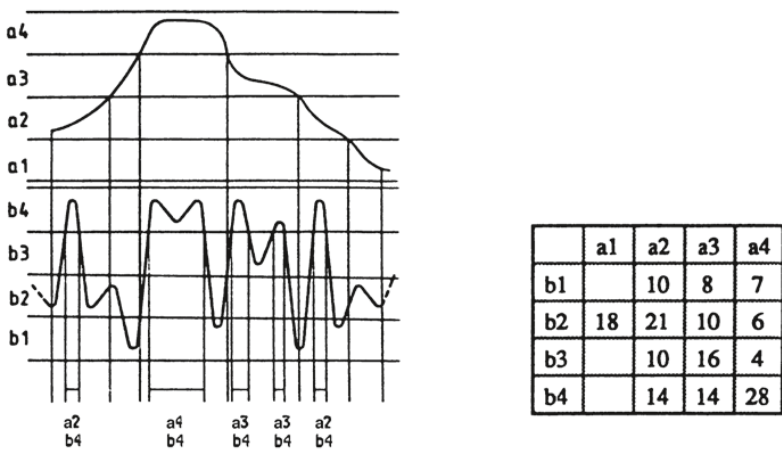


Abbildung 3.7: zweiparametrische Momentanwertzählung [KÖHL12, 62]

In der Betriebsfestigkeit findet die zweiparametrische Momentanwertzählung Anwendung bei strecken-bzw. umdrehungsbezogenen Klassierung von rotierenden Bauteilen, an denen zeitgleich mehrere Messgrößen aufgenommen werden.

Die Häufigkeitenzählung wird verwendet, um ein bestimmtes Merkmal innerhalb eines Messsignals zu zählen. So können beispielsweise Extrema in

entnehmen. Zum einen ist in blau dargestellt die experimentelle Wöhlerlinie und in schwarz ihre rechnerische Näherung.

Der Kurzzeitfestigkeitsbereich, auch Low Cycle Fatigue genannt, stellt den Bereich der hohen ertragbaren Amplituden und wenigen Schwingspielen dar. Diesem Bereich werden Amplituden zugeordnet, die von einem Viertel Schwingspiel bis zu einer Schwingspielzahl von etwa 10^4 ertragen werden. Ab dieser Schwingspielzahl beginnt der Bereich der Zeitfestigkeit. Sie gibt die ertragbaren Amplituden wieder, welche bis zum Abbruchkriterium erreicht werden können. Dabei nimmt die Häufigkeit dieser Amplitude Werte zwischen 10^4 und der Ecklastschwingspielzahl N_D ein. Die rechnerische Näherung erfolgt mithilfe der linearen Regression. Die Ecklastschwingspielzahl beschreibt den Beginn der Dauerfestigkeit. Sie ist beispielsweise abhängig vom Werkstoff, Geometrie usw. und beträgt bei nichtgeschweißten Stählen bei $1 \cdot 10^6$ [FKM12]. Die Wöhlerlinie kann im Zeitfestigkeitsbereich mit folgender Formel nach Basquin beschrieben werden:

$$N_i = N_D \cdot \left(\frac{S_{aD}}{S_{ai}} \right)^k \quad /2/$$

Anhand der Gleichung /2/ ist es möglich, für jede Lastamplitude (S_{ai}) eine ertragbare Schwingspielzahl (N_i) zu berechnen.

Ab dieser Ecklastschwingspielzahl wird der Bereich der Dauerfestigkeit zugeordnet. Theoretisch können Amplituden im Dauerfestigkeitsbereich ohne Versagen ertragen werden.[HAIB06]

Zur Ermittlung der Wöhlerlinie dient beispielsweise das Perlenschnurverfahren. Mithilfe des Verfahrens werden Versuche auf unterschiedlichen Lasthorizonten gefahren. Aus diesen Ergebnissen kann durch eine Regression die Wöhlerlinie mit einer 50 %-igen Ausfallwahrscheinlichkeit berechnet werden, sodass sich alle auswertbaren Versuche wie Perlen an einer Schnur aufreihen, Abbildung 3.1. Die Lage und Neigung der Wöhlerlinie allein beschreibt nicht ausreichend die Beanspruchbarkeit. Erst zusammen mit der Streuung der Versuche zur Wöhlerlinie ist eine vollständige Beschreibung der Beanspruchbarkeit möglich. Um eine statistisch abgesicherte Aussage über die Streuung zu erhalten, werden 10-20 auswertbare Versuche benötigt. [MAUC99]

Die Lage und Neigung der Wöhlerlinie sind von zahlreichen Einflussgrößen, wie z.B. Werkstoff und Geometrie, abhängig. Die Einflussgrößen können miteinander wechselwirken, wodurch die Wöhlerlinie für die vorliegenden Kombination von Einflussgrößen experimentell bestimmt werden muss, da Fehler bei den Eingangsgrößen für eine Lebensdauerabschätzung zu einer verminderten Treffsicherheit führen [BUXB92], [MAUC99].

3.1.4 Lebensdauerberechnung schwingender Bauteile

Die Lebensdauerberechnung vereint die Beanspruchung mit der Beanspruchbarkeit schwingend beanspruchter metallischer Bauteile. Neben der Gesamthäufigkeit des Kollektivumfangs und dem Kollektivhöchstwert hat die Form des Amplitudenkollektivs einen signifikanten Einfluss auf die Lebensdauer, Abbildung 3.9. [HAIB06]

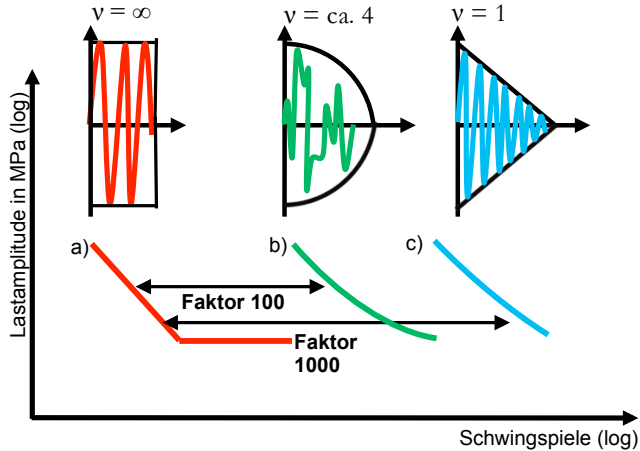


Abbildung 3.9: Einfluss der Kollektivform auf die Lebensdauer, a) konstante Amplitude (Wöhlerlinie), b) Gauss-Standard (ca. Faktor 100 bezogen auf a)), c) Geradenlinien-Verteilung (ca. Faktor 1.000 bezogen auf a))

Die Kollektivform beschreibt den Verlauf des Kollektivs zwischen dem Kollektivhöchstwert und dem Kollektivumfang. Aus Abbildung 3.9 wird deutlich, dass ein Rechteckkollektiv zu verkürzten Lebensdauer im Vergleich zu den anderen Formen führt.

Um nicht bei jeder Änderung der Beanspruchungs-Zeit-Funktion erneut Versuche durchführen zu müssen, wird die Lebensdauerberechnung eingesetzt. Jeder auftretenden Beanspruchungsamplitude L_i der Beanspruchungs-Zeit-Funktion wird ein Schädigungsanteil zugewiesen, Abbildung 3.10.

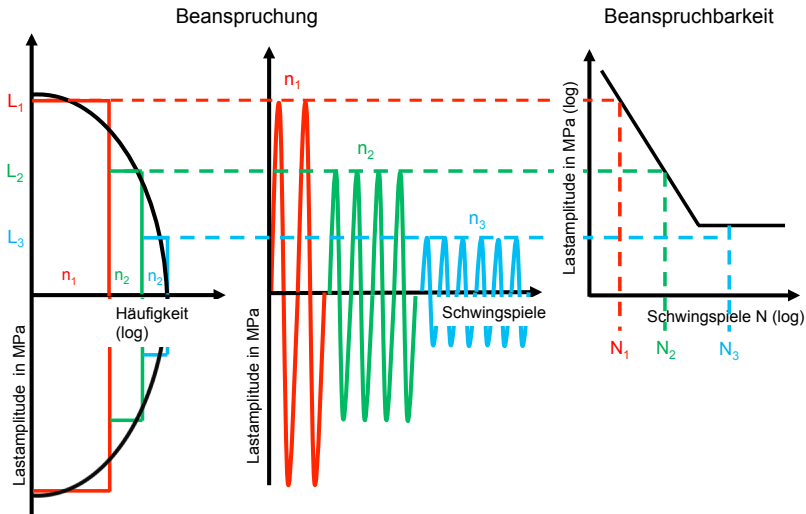


Abbildung 3.10: Experimentelle Bestimmung der Teilschädigung für Beanspruchungsamplituden aus der Beanspruchungs-Zeit-Funktion

Mithilfe der linearen Schadensakkumulation kann die Teilschädigungen D_i berechnet werden. Palmgren, Miner und Langer haben dieses Verfahren vorgeschlagen, welches auch Miner original oder Miner-Regel genannt wird. Sie ergibt sich aus dem Quotienten der Schwingenspiele n_i aus dem Beanspruchungskollektiv und die ertragbare Schwingenspielzahl N_i aus der Wöhlerlinie, wenn ausschließlich die Lastamplitude L_i , welche oberhalb der Dauerfestigkeit, aufgebracht wird. [HAIB06]

$$D_i = \frac{n_i}{N_i} \quad /3/$$

Die Gesamtschädigung D für einen Kollektivdurchlauf wird durch lineare Schadensakkumulation berechnet, indem alle Teilschädigungen D_i summiert werden.

$$D = \sum_{i=1}^m \frac{n_i}{N_i} \quad /4/$$

Nach Miner ist theoretisch ist bei einer Schadenssummen $D = 1$ ein Ausfall des Bauteils zu erwarten. Damit kann die Anzahl z der Kollektivdurchläufe sowie die Lebensdauer berechnet werden.

$$z = \frac{1}{D} \quad /5/$$

Ein umfangreicher Vergleich von Versuchen mit Rechnungen hat gezeigt, dass Bauteile im Mittel bei Schadenssummen kleiner 1 ausfallen, da die lineare Schadensakkumulation den realen Schadensverlauf nicht vollständig erfasst [EULI94, EULI97]. Bei der relativen Schädigungsrechnung wird aus diesem Grund gegen eine kleinere Schadenssumme gerechnet. [HAIB06].

Die Fachwelt ist sich bezüglich der Miner-Regel im klaren, dass die Lebensdauer nur unzureichend abgeschätzt wird, da die Wechselwirkungen zwischen großen und kleinen Amplituden unberücksichtigt bleiben. Gute Ergebnisse werden jedoch erzielt, wenn eine große Durchmischung vorliegt, sodass sich günstige und ungünstige Wechselwirkungen gegenseitig aufheben. Weiterhin weist die Miner-Regel Amplituden unterhalb der Dauerfestigkeit keinen Schädigungsbeitrag zu. Verschiedene Verfahren verfolgen diesen Ansatz [HAIB06]. Abbildung 3.11 zeigt die verschiedenen Modifikationen.

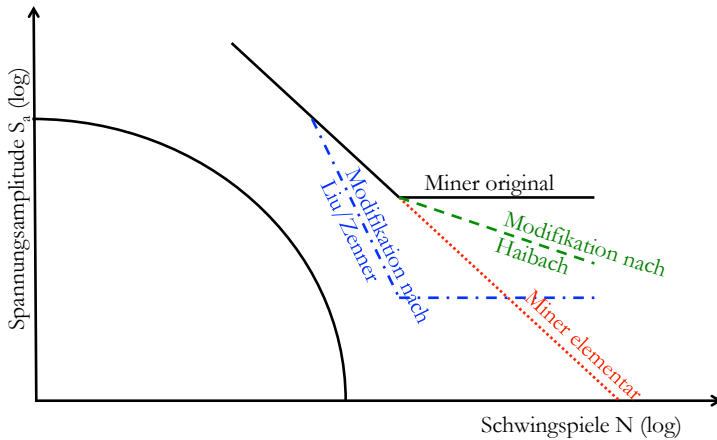


Abbildung 3.11: Modifikationen der Lebensdauerabschätzung

Bei der Modifikation Miner elementar wird die Zeitfestigkeitsgerade der Wöhlerlinie konsequent verlängert, wodurch die Existenz der Dauerfestigkeit unberücksichtigt bleibt. Diese Lebensdauerabschätzung führt im Vergleich zum Versuch zu kürzeren Lebensdauern und ist damit konservativ [HAIB06].

Bei dem Verfahren nach Haibach knickt die Wöhlerlinie ab der Dauerfestigkeit ab und verläuft weiterhin mit folgender Neigung:

$$k^* = 2k - 1 \quad /6/$$

Darüberhinaus wird eine Möglichkeit zur Berechnung der Lebensdauer vorgeschlagen, welche die Rissfortschritt eines Bauteil oder Werkstoffs einbezieht. Die Ersatzwöhlerlinie verläuft am Punkt des Kollektivhöchstwerts mit einer anderen Neigung als die ursprüngliche Wöhlerlinie. Die Neigung der Ersatzwöhlerlinie wird mit der nachstehenden Gleichung berechnet:

$$k^* = \frac{(m+k)}{2}$$

/7/

Der Parameter m beschreibt die Steigung der Paris-Geraden aus der linear-elastischen Bruchmechanik. Ab der halben Dauerfestigkeit geht die Ersatzwöhlerlinie in eine Gerade über, die parallel zur Abszisse verläuft. [HAIB06]

Eine weitere Modifikation, Miner konsequent, geht davon aus, dass jedes Schwingspiel oberhalb der Dauerfestigkeit diese herabsetzt. Damit werden Schwingspiele, welche sich ursprünglich unterhalb der Dauerfestigkeit befinden, nun ebenfalls einen schädigenden Anteil zugewiesen. [HAIB06]

Die verschiedenen Verfahren können hinsichtlich ihrer Treffsicherheit bewertet werden. Die Treffsicherheit wird dabei definiert durch die Lebensdauer aus dem Versuch im Vergleich zur Lebensdauer aus der Berechnung. Ist das Ergebnis gleich eins, so schätzt die Berechnung die Lebensdauer richtig. Ist das Ergebnis kleiner als eins, heißt das, dass die Rechnung die Lebensdauer überschätzt und man befindet sich mit der Rechnung auf der unsicheren Seite. Bei einem Ergebnis über eins befindet sich die Berechnung auf der konservativen Seite und die Lebensdauer wird unterschätzt. In vielen Untersuchungen wurde die Lebensdauer resultierend aus dem Versuch mit der Lebensdauer aus der Berechnung gegenübergestellt, Abbildung 3.12 eine Sammlung dieser Ergebnisse darstellt.

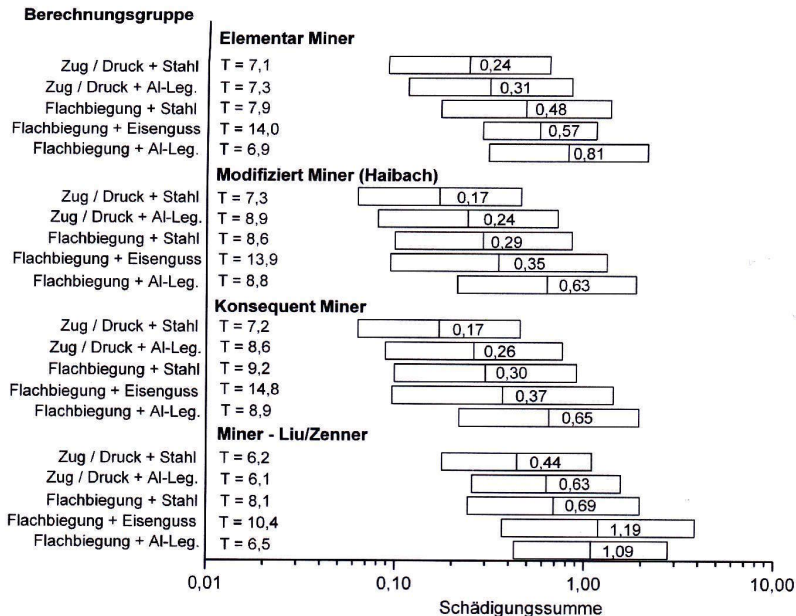


Abbildung 3.12: Treffsicherheit der Schadenssummen verschiedener Modifikationen [EULI97]

Die nachstehende Arbeit befasst sich mit der Lebensdauerabschätzung nach den Methoden der Betriebsfestigkeit, welche allerdings auf ein neuartiges Gebiet für die Betriebsfestigkeit angewendet wird, der Brennstoffzelle. Ausgangspunkt der Lebensdauerabschätzung sind Versuche, welche Aufschluss geben über eine Beanspruchung und die Lebensdauer. Mit diesen einstufigen Versuchen können Kennlinie (Wöhlerlinien) ermittelt werden. Innerhalb des Forschungsprojekts sind diese Kennlinie nicht vorhanden gewesen, sodass die Lebensdauerabschätzung aus bestehenden Versuchen ermittelt werden musste.

3.2 Die Brennstoffzelle

3.2.1 Historie und Funktion der Brennstoffzelle

Brennstoffzellen sind elektrochemische Energiewandler, in denen gebundene chemische Energie durch eine reversible chemische Reaktion elektrische Energie frei wird. „Hauptkomponenten der Brennstoffzelle sind im Wesentlichen zwei mit einem Katalysator beschichtete Elektroden und ein Elektrolyt. Der Elektrolyt dient dabei der räumlichen Trennung der Edukte und ermöglicht gleichzeitig den Ladungstransport zwischen den Elektroden.“ [JONA09]

Die Geschichte der Brennstoffzelle geht auf eine Entdeckung von Christian Friedrich Schönbein, Professor in Basel, und William Robert Grove, Rechtsanwalt, Professor und Lordrichter in Swansea und London, im Jahr 1840 zurück. Bei einer Elektrolyse von Platinstreifenelektroden in schwefelsaurer Lösung entstehen Sauerstoff und Wasserstoff. Bei dieser Reaktion kann eine Spannung von ca. 1 V gemessen werden. Einige Jahre später, 1860, entwickelte M. Vergnes dieses Experiment weiter, in dem er platierte Kokslektroden verwendete und in eine schwefelsaure Flüssigkeit tauchte. Weiterhin erzeugte C. Westphal 1880 Strom mittels Direktumwandlung fossiler Brennstoffe. Zwei Forscher L. Mond und C. Langer verwendeten eine schwefelsaure Brennstoffzelle, welche mit einem aus Gips, Ton, Pappe und Asbest bestehenden Diaphragma bestand. Dieses Diaphragma war zusätzlich mit einer Platinfolie beschichtet. Mit den Untersuchungen erlangten Erkenntnisse über die Elektrodenvergiftung durch CO. In den nachfolgenden Jahren fanden weitere Untersuchungen zur Brennstoffzellentechnik statt, bei denen z.B. die erste alkalische

Brennstoffzelle entwickelt wurde, welche mit Kalilauge funktionierte. 1923 wurde die Gasdiffusionselektrode von A. Schmid erfunden, was einen großen Beitrag zur Brennstoffzellentechnik leistete. [ATKI98]

In den folgenden Jahren wurde die Brennstoffzelle weiterentwickelt. Zum Einsatz kamen die Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen in U-Booten im Jahr 1980.

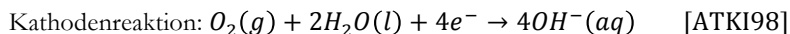
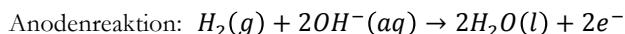
Die Brennstoffzelle wird nach der Arbeitstemperatur und der Art ihres Elektrolyten unterschieden [KURZ13], vgl. Tabelle 3.1.

Tabelle 3.1: Brennstoffzellentypen

Bezeichnung	Brennstoff (Anode)	Gas der Kathode	Temperatur in °C	Wirkungsg rad in %
Alkalische Brennstoffzelle (AFC)	H ₂	O ₂	< 80	45-60
Polymerelektrolyt brennstoffzelle (PEMFC)	H ₂	O ₂	10-100	35-60
Direktmethanol- Brennstoffzelle (DMFC)	CH ₃ OH	O ₂	60-130	40
Ameisensäure- Brennstoffzelle	HCOOH	O ₂	30, 40	
Phosphorsäure- Brennstoffzelle (PAFC)	H ₂	O ₂	200	38
Schmelzkarbonat- Brennstoffzelle (MCFC)	H ₂ , CH ₄ , Kohlegas	O ₂	650	48
Festoxid- Brennstoffzelle (SOFC)	H ₂ , CH ₄ , Kohlegas	O ₂ (Luft)	800-1000	47
Direktkohlen- stoffbrennstoff- zelle (SOFC, MCFC)	C	O ₂ (Luft)	650	<60
Magnesium-Luft Brennstoffzelle (MAFC)	Mg	O ₂ (Luft)	55	< 90

Brennstoffzellen haben drei verschiedene Anwendungsgebiete. Die stationären Systeme finden zum Beispiel Anwendung in der Kraft-Wärme-Kopplung, Erdgasverstromung und Blockheizkraftwerke verwendet. Mobile Systeme arbeiten in Elektrofahrzeuge. Eine Portable Stromversorgung mittels Brennstoffzellen werden für Computer, Mobiltelefone und Notstromaggregate genutzt. Die Allianz Daimler/Ballard bewies mit ihrer weltweiten Machbarkeitsstudie im Jahr 2012, dass ein Antrieb in der Automobiltechnik mit einer PEMFC möglich ist.

Die Funktion einer Brennstoffzelle basiert auf Unterschiede der Standardpotentiale der Edukte. Diese Edukte sind im Fall einer PEM Sauerstoff und Wasserstoff und reagieren nach folgender chemischen Gleichung:



Zur Beschleunigung der exothermen Reaktion wird als Katalysator Platin verwendet, welches auf die Membran aufgesprüht wird. Als weiteres Verfahren wird Siebdruck verwendet, um das Platin auf die Membran aufzubringen. Aus Abbildung 3.13 wird der Aufbau einer PEMFC deutlich.

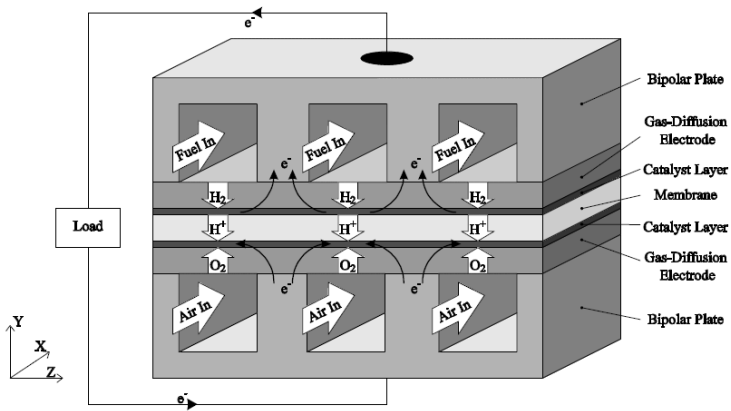


Abbildung 3.13: Prinzip Brennstoffzelle [BERN02]

Im Fall einer PEM-Brennstoffzelle gelangt der Wasserstoff als Brenngas an die Bipolarplatte der Kathode und wird an die Gasdiffusionsschicht weitergeleitet. Diese Schicht verteilt das Brenngas möglichst homogen auf die Membran. Auf der Membran ist als Katalysator Platin aufgedampft, wodurch eine beschleunigte Reaktion von H_2 in 2H^+ Atome stattfinden kann. Die Membran ist durchlässig für Protonen jedoch nicht für Elektronen. Daher können die Wasserstoffionen durch die Membran wandern. Auf der Anodenseite gelangt die Luft zur Bipolarplatte. Von dort aus wird der Sauerstoff aus der Luft ebenfalls mithilfe von einer Gasdiffusionsschicht homogen hin zur Membran verteilt. Vor der Membran befindet sich auch eine Katalysatorschicht. Hier findet die chemische Reaktion des abgegebenen Elektrons, des Sauerstoffs und dem Wasserstoffatoms statt. Durch diese Reaktion wird die chemische Energie in elektrische Energie gewandelt und Wasser wie auch Wärme werden freigesetzt.

Die einzelnen Komponenten einer Brennstoffzelle haben dabei folgende Funktionen:

- Membran: sie ist das Herzstück der Brennstoffzelle und hat die Hauptfunktion der Protonenleitfähigkeit. Zusätzlich trennt sie den Wasserstoff von Sauerstoff
- Katalysatorschicht: Eine Schicht, welche mit einem Katalysatormaterial bedampft ist (z.B. Platin). An dieser Schicht finden auf der einen Seite eine beschleunigte Oxidation und auf der anderen Seite eine Reduktion statt.
- Gasdiffusionsschicht: Sie sorgt für eine homogene Verteilung der Edukte auf die Katalysatorschicht. Weiterhin werden durch sie die Produkte bestmöglich zu den Bipolarplatten ausgetragen. Ihre Voraussetzung ist eine gute elektrische Leitfähigkeit
- Bipolarplatten: Diese Platten versorgen die Membran-Elektrolyt-Einheit (MEA), sie besteht aus den Gasdiffusions-, Katalysatorschichten und der Membran, mit den Edukten. Weiterhin wird ein gezielter Abtransport der Produkte gewährleistet. Die Bipolarplatten besitzen ebenfalls eine gute elektrische Leitfähigkeit.
- Endplatten: Diese beiden Platten begrenzen die Brennstoffzelle. An ihnen kann der elektrische Strom abgegriffen werden. Zuzüglich sorgen sie für ein mechanisches Pressen der Brennstoffzelle.

Die Qualität einer Brennstoffzelle kann anhand der Polarisationskurve, auch U-I-Kennlinie genannt, ermittelt werden vgl. Abbildung 3.14.

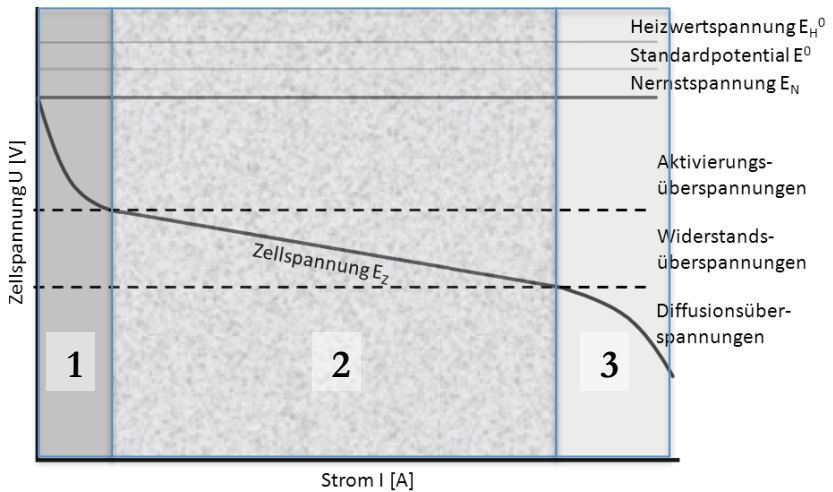


Abbildung 3.14: Idealisierte Polarisationskurve aus [ARTL12], S.8

Diese Kennlinie beschreibt das typische Verhalten bei Beanspruchung einer Brennstoffzelle. Sie beinhaltet verschiedene Überspannungsanteile. Die maximale theoretische Spannung, welche aufgrund des Potentialunterschieds zwischen Wasserstoff und Sauerstoff auftreten kann beträgt 1,23 V. Diese Spannung wird auch Standardspannung genannt und entspricht dem Standardpotential E^0 . Eine maximale hypothetische Spannung von 1,48 V ist denkbar, wenn der gesamte Energieinhalt des Wasserstoffs in elektrische Energie umwandelbar sei (Heizwertspannung E_H^0). Die Nernstspannung, welche unterhalb der Standardspannung liegt, hängt von der Temperatur und von den Partialdrücken der Reaktanden ab.

Die Polarisationskurve weist drei verschiedene Bereiche auf. Diese Zellspannung in Höhe von 1,23 V entspricht der theoretischen

Maximalspannung, welche im realen Betrieb nicht erreicht werden kann. Die Kennlinie beginnt im primären Bereich unterhalb der Nernstspannung bei der Ruhespannung. Der Unterschied zwischen diesen Spannungen ist, sowohl auf eine nicht ideale Membran zurückzuführen [LARM03] als auch auf die verunreinigten Eduktgase und auf die gleichzeitige Reduktion von Sauerstoff und die Oxidation von Platin auf der Kathodenseite [LEDJ01]. In diesem Bereich der Polarisationskurve zeigt sich ein überproportionaler Spannungsverlust mit steigendem Strom, auch Aktivierungsüberspannung genannt. Diese tritt verstärkt an der Kathode auf [EIDE09]. Die Begründung der Aktivierungsüberspannung liegt im Durchtritt der Ladung durch die Phasengrenzfläche zwischen Elektrode und Elektrolyt. Dort bildet sich eine Doppelschicht aus [SCHM02]. Im sekundären Bereich der Polarisationskurve nimmt die Spannung umgekehrt proportional zur Stromdichte ab. Die Ursache dieser Widerstandsüberspannung liegt in den ohmschen Verlusten, was zu einem linearen Abfall der Kennlinie führt. Der tertiäre Bereich ist gekennzeichnet durch einen überproportionalen Abfall der Einzelzellspannung im Vergleich zum Strom oder Stromdichte. Hier führen Diffusionsüberspannungen als Folge von Stofftransportbegrenzungen zu diesem typischen Verlauf [LEDJ01]. Diese Kennlinie kann nach Larminie [LARM03] mittels Gleichung /8/ beschrieben werden.

$$V = E - \Delta V_{ohm} - \Delta V_{act} - \Delta V_{trans} \quad /8/$$

Mit:

V = Zellspannung,

E = reversible Leerlaufspannung,

ΔV_{ohm} = Ohmsche Verluste,

ΔV_{act} = Aktivierungsverluste,

ΔV_{trans} = Massentransportverluste

Aufgrund von Aktivierungsverlusten beträgt die offene Zellspannung nicht 1,23 V. Ein Teil der Spannung geht durch Langsamkeit der chemischen Reaktion verloren, welche die Elektronen zur oder von der Elektrode transportiert. Der lineare Spannungsverlust im sekundären Bereich ist zu begründen durch Ohmsche Verluste. Er hängt unter anderem vom Material ab, durch welches die Elektronen zur Elektrode fließen. Der tertiäre Bereich wird bestimmt durch Massentransport- oder Konzentrationsverluste. Im Bereich von hohen Stromdichten wird die Konzentration der Reaktanden an der aktiven Fläche stellenweise so gering, dass die Spannung abfällt. [LARM03]. Werden zu verschiedenen Zeitpunkten Polarisationskurven einer Brennstoffzelle aufgenommen, so kann eine Veränderung der Spannung bei derselben Stromdichte ermittelt werden.

3.2.2 Degradationsmechanismen einer Brennstoffzelle

Die Lebensdauer von PEM-Brennstoffzellen kann durch diverse Prozesse beeinträchtigt werden, welche durch innere Mechanismen verursacht wird. Diese äußern sich in einer Abnahme der elektrischen Spannung und in einer Erhöhung des unerwünschten Wasserstoffdurchtritts durch die Membran [HERB10]. Degradationsmechanismen können bei jeder Komponente auf unterschiedliche Weise erfolgen. Im Folgenden werden einige Beispiele für die Degradation der einzelnen Komponenten genannt.

Die Membran kann zur Lochbildung neigen, was z.B. durch Fertigungstoleranzen oder durch Ausdünnung im Betrieb verursacht werden

kann. Eine Lochbildung wird weiterhin verstärkt durch beispielsweise Druckschwankungen und geringe Feuchte [BESS07]. Zusätzlich kann die Protonenleitfähigkeit der Membran abnehmen, was ihre Funktion beeinträchtigt. Diese kann zum Beispiel durch verschmutzte Luft hervorgerufen werden [HERB10]. Hinzukommt, dass eine Platindelaminierung durch Druckschwankungen, Temperaturschwankungen und Feuchtezyklen stattfinden kann, was ebenfalls zu Minderung der Membranfunktion führt [SCHU09].

Die Funktion der Katalysatorbeschichtung kann ebenfalls durch diverse Mechanismen gestört werden. Die aktive Oberfläche wird durch den Abbau des Katalysatorträgers verringert, was durch einen Wasserstoffunterversorgung hervorgerufen wird [TANI04]. Allerdings findet dieser Prozess auch aufgrund des Betriebes der Brennstoffzelle statt. Der Katalysatorträgerabbau hat zur Folge, dass der Katalysator (Platin) zur Agglomeration neigt. Diese Eigenschaft wird durch zu hohe Feuchte, hohe Temperatur oder verschiedene Belastungen ausgelöst [BORU06]. Weiterhin können Katalysatorbruchstellen auftreten, welche durch die Herstellung verursacht wird. Ein Aufreißen der Oberfläche kann durch einen fehlerhaften Siebdruck, dem sogenannten Screen printing [WHEE08], verursacht werden. Der Elektrolyt kann chemisch durch Wasserstoffperoxid verändert werden. Dieses führt zu einer beeinträchtigt die Leitfähigkeit, was als Katalysatorträgerleitfähigkeitserniedrigung bezeichnet wird [XIE05].

Ein weiterer Degradationsmechanismus kann durch die Auflösung des Platins hervorgerufen werden. Bei Oxidation des Platins ist es möglich, dass das Platinoxid mit einem freien Proton reagiert und als Produkt entstehen Wasser

und gelöstes Platin [KERR07]. Diese Platinoxidation wiederum führt zu einem Platinabbau.

Im Betrieb einer Brennstoffzelle kann aufgrund von einer längeren Laufzeit das Platin in die Membran wandern und inaktiv werden. Dieser Vorgang wird als Platinpartikeldeaktivierung bezeichnet. Im Gegensatz zum Platinabbau ist im Fall der Deaktivierung das Platin in der MEA vorhanden. Dieser Vorgang kann auch durch verunreinigte Luft verursacht werden, was durch entsprechende Maßnahmen behoben werden kann [BORU07]. Eine weitere Affinität zu erhöhten Verlusten der katalytischen Aktivität treten bei hohem Kathodenpotential, hoher Temperatur und Flüssigwasser in der Elektrode auf [BESS07].

Bei der Bipolarplatte sind vor allem die Metallischen kritisch, da sie aufgrund von Korrosion zu einer Verunreinigung der MEA führen können. Außerdem kann sich eine Oxidschicht ausbilden, welche zu einer Widerstandserhöhung führen, wodurch auch die Gesamtleistung der Brennstoffzelle reduziert wird [BRUI08].

Die Gasdiffusionsschicht besteht aus Graphit und aus Teflon (PTFE). Das Teflon hat eine hydrophobe Eigenschaft, wodurch das Reaktionswasser einfacher abgetragen werden kann. Verursacht durch hohe Temperaturen und Feuchte kann das PTFE ausgewaschen werden, wodurch kann das Reaktionswasser schlecht abtransportiert werden kann [BORU07a]. Dadurch wird die Brennstoffzelle zu feucht.

Wie aus Abbildung 3.13 deutlich wird, befindet sich zwischen der Bipolarplatte und der MEA die Gasdiffusionsschicht, welche aus häufig mit Teflon hydrophobisieren Kohlephaserstrukturen bestehen. Allein durch den Einbau

der Gasdiffusionsschicht ist es möglich, dass die Fasern brechen, wodurch ein Druckabfall in den Kanälen erhöht wird, was zu einem Leistungseinbruch der Brennstoffzelle führt [WESS07].

Als letzte Komponente im Aufbau einer Brennstoffzelle ist die Dichtung zwischen der Bipolarplatte und der Membran zu nennen. Sie verhindert, dass das Reaktionsgas in die Umgebung gelangen kann. Aufgrund von hohen Temperaturen, aber die chemische Zersetzung auch durch Säure kann die Dichtung versagen [MOTU07]. Bei den Endplatten kann es zu einer Oxidschichtbildung kommen, was die Leitfähigkeit zwischen Endplatte und Bipolarplatte verschlechtert [LIU06].

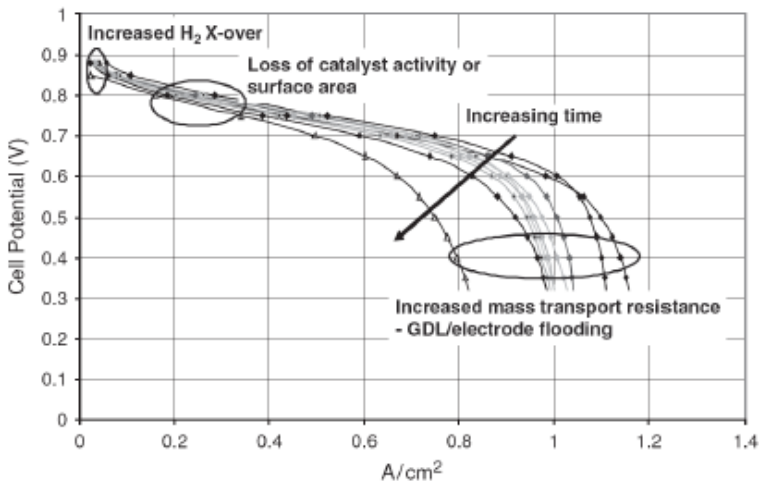


Abbildung 3.15: Polarisationskurve mit verschiedenen Degradationsmechanismen [HICK09]

Alle diese möglichen Effekte führen zu einer Verringerung der Einzelzellspannung einer Brennstoffzelle, vgl. Abbildung 3.15. Die Einzelzellspannung beschreibt die Spannung je Zelle. Diese Effekte

beeinflussen den Verlauf der Polarisationskurve in unterschiedlicher Weise. Bei kleinen Spannungen zeigt der Wasserstoffübertritt seine Auswirkung (increased H_2 X-over). Der Verlust der aktiven Fläche führt zu einer Senkung der Spannung (loss of catalyst activity or surface area). Zuviel Produktwasser oder ein erhöhter Gaswiderstand in der GDL führt zu einer Verringerung des maximalen Leistungspunktes (increased mass transport resistance - GDL/electrode flooding). In Abbildung 3.15 ist diese Verschiebung des Leistungspunktes im Bereich großer Stromdichten zu sehen. Die Verringerung der Einzelzellspannung kann reversible wie auch irreversibel erfolgen. Die irreversible Degradation der Brennstoffzelle ist für die weitere Arbeit von größerer Bedeutung als die reversible Degradation, da sie die Lebensdauer nachhaltig beeinträchtigt.

Gegenstand gegenwärtiger Forschung ist unter anderem die Lebensdauerabschätzung von PEM-Brennstoffzellen, welche die vorgenannten Ursachen für die Degradation in ihren Modellen berücksichtigt. In [HERB10] können sechs verschiedene wichtige Mechanismen definiert werden, welche für die Alterung hauptsächlich verantwortlich sind. Als für das Modell relevant werden

- Kühlmitteltemperatur-Eingang,
- Stromgradient,
- Neustarts nach längerer Standzeit,
- Kathoden-Befeuchtung,
- Anoden- wie auch Kathoden-Verunreinigung und
- Idlestrombelastung (d.h. ein Betrieb der Brennstoffzelle unter sehr geringen Lasten bei nahezu Leerlaufspannung)

genannt.

Die Temperatur des Kühlmittels ist entscheidend, da sie zu einer erhöhten Alterung beitragen kann. Die Alterung kann exponentiell zunehmen, wenn die Temperatur des Kühlmittels erhöht ist. Alle unerwünschten Prozesse können schneller ablaufen, wie z.B. Lochbildung der Membran. Bei der Zersetzung der Membran wird Flour freigesetzt. Diese Flourfreisetzung kann gemessen werden und dient somit als Messgröße der Schädigung, welche durch Erhöhte Kühlmitteltemperatur verursacht wird. Als Ergebnis kann ein exponentieller Anstieg des Flours mit zunehmender Kühlmitteltemperatur festgestellt werden. Der nächste Parameter, der Stromgradient (Stromdynamik / zeitl. Änderung), führt zu verschiedenen Prozessen in der Brennstoffzelle. Bei einem hohen positiven Stromgradienten kann es zu einer Wasserstoffunterversorgung kommen, welche zu einem Katalysatorträgerabbau führt. Dieser Abbau kann auch durch häufige Wechsel der Stromgradienten forciert werden. Der negative Stromgradient erzeugt eine Druckdifferenz, was als Folge die Bildung von Löchern in der Membran haben kann [LIU06]. Beim Neustart nach längerer Standzeit besteht die Möglichkeit, dass die Anode wie auch die Kathode vollständig mit Luft geflutet werden. Findet dann ein Neustart statt, so wandert eine Wasserstoff-/Luftfront durch die Brennstoffzelle. Dieser Vorgang verursacht wiederum einen Abbau des Katalysatorträgers. Zwischen der Anzahl der Neustarts nach längerer Standzeit und ihrer Schädigung besteht ein linearer Zusammenhang [YU09]. Der Faktor Kathoden-Befeuchtung kann aus zwei Gründen zu einer Lochbildung der Membran führen. Zum einen entsteht durch die Änderung des Feuchtegehalts mechanische Belastung der Membran, da sie je nach Feuchtegehalt aufquillt und schrumpft. Diese mechanische Belastung fördert die Membranlochbildung [BORU07a]. Zum anderen kann zu wenig Feuchte die Membran austrocknen. Dieses verursacht

eine Membranleitfähigkeitserniedrigung und eine Lochbildung [FINS07]. Bei zu hoher Feuchte findet eine Platinpartikelclusterung statt und damit eine Reduzierung der Katalysatoroberfläche. Die häufigsten Verunreinigungen der Anode und der Kathode wird durch Verschmutzung in der Umgebungsluft durch z.B. Meersalz und Staub hervorgerufen [BORU07]. Der letzte wichtige Parameter, die Belastung durch den Idlestrom, stellt die offene Zellspannung (Open Circuit Voltage- OCV) bzw. die Leerlaufspannung dar. Bei dieser Spannung ist kein Verbraucher an der Brennstoffzelle angeschlossen, was zu einer maximalen Spannung führt. Dieses führt zu einem Membranabbau, der durch Flourfreisetzung und Katalysatorträgerauflösung gekennzeichnet ist [FINS07].

3.2.3 Bisherige Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen

Zur Abschätzung der Lebensdauer von Brennstoffzellen existieren bereits verschiedene Methoden, welche die Degradation in Abhängigkeit eines Strom-Spannungs-Zusammenhangs beschreiben. Die Ansätze dieser Modelle unterscheiden sich in ihrem Detaillierungsgrad. Allen gemein ist jedoch ist die Beschreibung der Spannung durch eine Zustandsgröße und durch die Materialeigenschaften der Zelle. Existiert eine Modellierung mit orts aufgelösten Größen, so können lokale Spannungen ermittelt werden. Die aus den Versuchen resultierenden Messsignale sind jedoch meist zu global, sodass als Messgröße z.B. die Stackspannung vorhanden ist. Die meisten Ansätze beschreiben daher einen globalen Spannungszusammenhang, vgl. [JONA09], [HERB10], [HEYN15]. Die Lebensdauerabschätzungen dieser Modelle beschreiben die Degradation der einzelnen Komponenten einer Brennstoffzelle, welche mithilfe von z.B. Sensitivitätsanalysen den

Zusammenhang der Komponentenschädigung und eines Ereignisses darstellen. Herauszuheben ist die Lebensdauerabschätzung, welche in [HEYN15] vorgestellt wird, da dieses Modell aus demselben Forschungsprojekt stammt. Es beschreibt die Schädigungsmechanismen der Komponenten einer PEMFC. Damit ist der nachstehende Ansatz eine globale Methode und das in [HEYN15] vorgestellte Modell eine detaillierte Methode.

Erstmalig wurde in [JONA09] zur Lebensdauerabschätzung der Ansatz der Betriebsfestigkeit verfolgt. Dieser beschreibt in seiner Dissertation kurz die Vorgehensweise der Betriebsfestigkeit. Eine Übertragung dieser Vorgehensweise auf die Brennstoffzelle findet jedoch nicht statt. Forschungsgegenstand seiner Untersuchung liegt in einem physikalisch-chemisch Modell zur Beschreibung der Alterungsmechanismen von einer PEMFC.

4 Übertragung der Methoden der Betriebsfestigkeit auf die Brennstoffzelle

Zur Übertragung der Methoden der Betriebsfestigkeit auf die Brennstoffzelle stellen die Degradationsmechanismen innerhalb der Brennstoffzelle eine sekundäre Rolle dar.

In der Betriebsfestigkeit werden äußere Einflussgrößen betrachtet. Bei metallischen Bauteilen können diese Lasten, Temperatur oder auch Korrosion sein. Zwischen diesen äußeren Einflussgrößen wird ein Zusammenhang mit der Lebensdauer hergestellt, vgl. Kapitel 3.1. Die lokalen physikalischen Vorgänge werden nicht modelliert.

Bei der Brennstoffzelle sind die äußeren Einflussgrößen im Betrieb messbaren Lasten, wie Strom und Spannung. Diese Einflussgrößen korrelieren mit der Alterung einer Brennstoffzelle. Ebenfalls wie bei metallischen Bauteilen werden lokale physikalische Effekte nicht betrachtet. Der Fokus liegt bei Ereignissen, welche von außen wirken.

4.1 Alterung einer Brennstoffzelle

Die Alterung, auch Degradation genannt, von Brennstoffzellen ist eine Fragestellung, welches intensiv untersucht wird. Generell wird die Degradation in reversible und irreversible Alterung unterschieden. Die reversible Alterung kann während des Betriebs aufgehoben werden. Zum Beispiel können Stillstandzeiten bei der Membran zu einer Rückbefeuchtung führen, was

wiederrum im Betrieb zu einer erhöhten Spannung führt. Die reversible Degradation findet häufig auf der Anodenseite statt, wie z.B. die Luftunterversorgung [HERB10]. Wird die Luftzufuhr unterbrochen, kann die Spannung auf 0 V sinken. Wird diese Unterbrechung aufgehoben und der Sauerstoff wieder auf die Katalysatorschicht erreicht, steigt die Spannung auf ihren Ausgangswert.

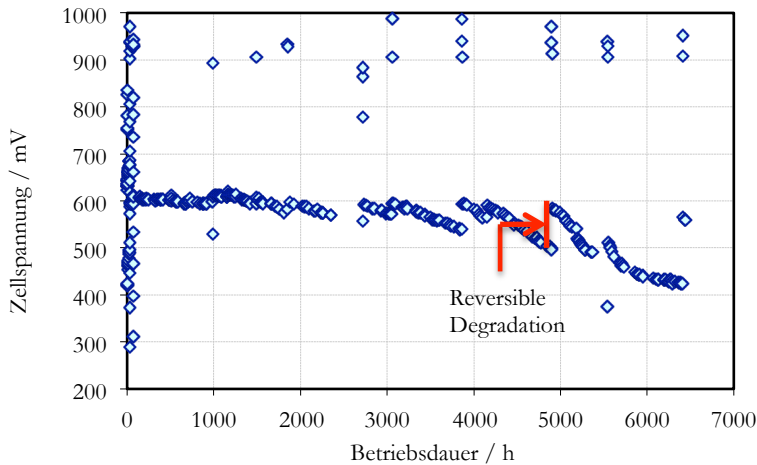


Abbildung 4.1: Reversible Degradation (Beispiel: ISE)

In dieser experimentellen Untersuchung wurde ein Stack während der gesamten Versuchszeit mit demselben Strom (8,49 A) betrieben. Deutlich wird der Spannungsabfall der Zelle, welcher nach Stillstandszeiten und nach elektrochemischen Impedanzspektroskopie (EIS) das Ausgangsniveau erreicht.

Mithilfe der Impedanzspektroskopie kann die Qualität einer Brennstoffzelle bestimmt werden. Bei dieser Methode wird die Kinetik der Elektrodenvorgänge der Brennstoffzelle als Funktion über der Frequenz erfasst, indem ein pulsierendes, variables Stromsignal auf die Brennstoffzelle

gegeben wird. Mittels dieser Methode können auf den Elektrolyt, die Elektrode und den Stofftransport geschlossen werden [WU08].

Die irreversiblen Schäden können durch unterschiedliche Mechanismen verursacht werden, wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben. Sie führen zu einer bleibenden Alterung der einzelnen Komponenten der Brennstoffzelle, die sich in einer Veränderung der Strom-Spannungs-Charakteristik widerspiegelt [JONA09]. Abbildung 4.2 zeigt die bleibende Veränderung der Polarisationskurve und die wesentlichen Ursachen.

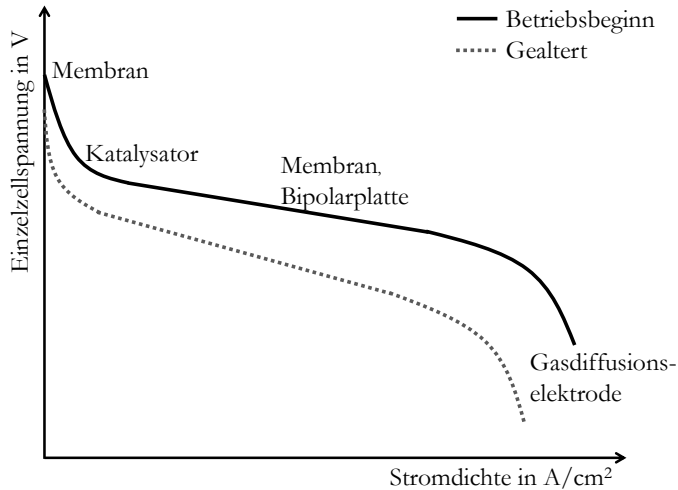


Abbildung 4.2: Schematische Polarisationskurve

Im primären Bereich kann die Leerlaufspannung nicht mehr das Ausgangsniveau aufgrund der Membranalterung erreichen. Maßgebliche Ursache für die Verschiebung im Übergang vom primären zum sekundären Bereich ist die Alterung des Katalysators. Im Vergleich zum Betriebsbeginn findet die katalytische Umwandlung langsamer statt [N.N.10]. Im sekundären

Bereich erhöht sich durch den Betrieb der Widerstand der Membran und der Bipolarplatte. Die Protonenleitfähigkeit der Membran verringert sich, weiterhin erhöht sich der Kontaktwiderstand zwischen Bipolarplatte und Elektrode. Durch diese Effekte wird die Neigung der Polarisationskurve steiler. Im tertiären Bereich dominiert der Prozess der Porosität der Gasdiffusionsschicht.

Die Alterung einer Brennstoffzelle kann durch den Abfall der Spannung über der Betriebszeit dargestellt werden. Da sich die Neigung der Polarisationskurve durch die Alterung ändert, ist der Spannungsabfall abhängig vom Stromdichte während der Messung, vgl. Abbildung 4.3.

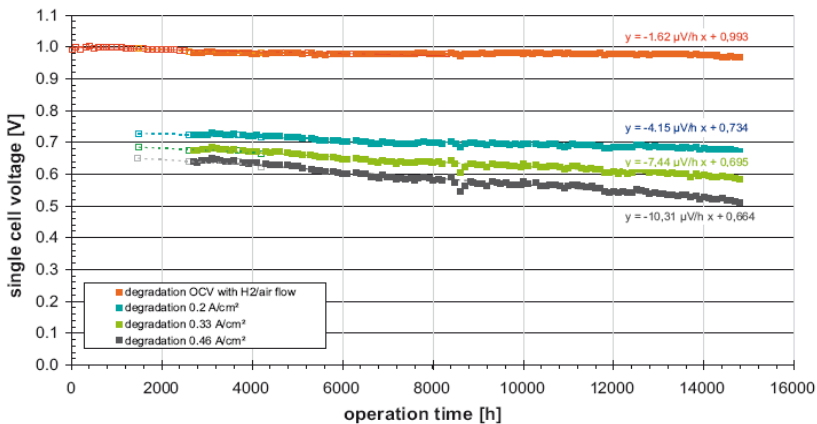


Abbildung 4.3: ZSW Langzeitmessung in Abhängigkeit der Zeit [SCHO11]

Ist die Stromdichte (entspricht Strom / aktive Fläche) konstant, so nimmt die Einzelzellspannung bedingt durch verschiedene Alterungsmechanismen über der Betriebszeit ab, was als Degradationsrate in $\mu\text{V/h}$ bezeichnet wird. Aus Abbildung 4.3 ist ebenfalls zu entnehmen, dass der Spannungsabfall von der Stromdichte abhängig ist. Für eine quantitative Aussage über die Degradation

einer Brennstoffzelle ist die Kenntnis über die Stromdichte bei der die Einzelzellspannung gemessen wurde relevant.

Das Lebensdauerende einer Brennstoffzelle ist i.d.R. erreicht, wenn im sekundären Bereich die Spannung um 10-20 % bei konstanter Stromdichte gesunken ist. Je nach Einsatzgebiet sind verschiedene Spannungsabfälle tolerierbar, da die Funktion trotz Spannungsabfall noch erfüllt werden kann. Im stationären Bereich, wie z.B. bei einer USV, sind höhere prozentuale Spannungsabfälle zulässig als beispielsweise im Fahrzeugbetrieb, wo diverse Verbraucher zu Schwankungen in der Spannungsanforderung führen.

Der Spannungsabfall durch den Betrieb einer Brennstoffzelle ist das Ergebnis von vielen unterschiedlichen Ereignissen, wie z.B. Start-Stopp, Normalbetrieb, Leerlaufspannung und schnelle Stromänderungen. Diverse Forschungsergebnisse belegen, dass eine Unterversorgung der Brennstoffzelle zu einer beschleunigten Degradation führen [KNIG04], [TANI04].

4.2 Methodik zur betriebsfesten Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen

Analog zu mechanisch beanspruchten metallischen Bauteilen, werden Brennstoffzellen mit wechselnden Lasten beansprucht. Die Beanspruchung erfolgt in Form von unterschiedlichen Stromdichten bzw. Zellspannungen durch die Änderung der von der Brennstoffzelle geforderten Leistung. Wie metallische Bauteile werden auch Brennstoffzellen lokal unterschiedlich stark beansprucht. Eine stochastische Verteilung der Stromdichte führt zu lokaler Schädigung. Analog zu mechanisch beanspruchten metallischen Bauteilen,

wird im Folgenden die Schädigung integral über die Brennstoffzelle und nicht orts aufgelöst für lokale Bereiche betrachtet.

Anhand der Verläufe von Stromdichte und Einzelzellspannung können verschiedene Ereignisse charakterisiert werden, die einen unterschiedlichen Beitrag zum Spannungsverlust leisten. Der absolute Schädigungsbeitrag ist entweder abhängig von der Wirkdauer oder von der Häufigkeit des Ereignisses. Aus dem Einzelzellspannungs-Zeit-Verlauf und Stromdichte-Zeit-Verlauf können wesentliche Ereignisse, Normalbetrieb, Leerlaufspannung, Start-Stopps und schnelle Stromänderungen, herausgefiltert werden, welche sich in der Höhe ihrer Degradationsrate unterscheiden werden.

Die Lebensdauerabschätzung für Brennstoffzellen basiert auf einer linearen Akkumulation aller Teilschädigungen durch unterschiedliche Betriebszustände. Durch Zählverfahren werden die schädigenden Ereignisse aus der Beanspruchungs-Zeit-Funktion entnommen. Um die zeitabhängigen Schädigungsanteile bewerten zu können, wird die Momentanwertzählung für Stromdichte und Einzelzellspannung durchgeführt, siehe Abbildung 4.4.

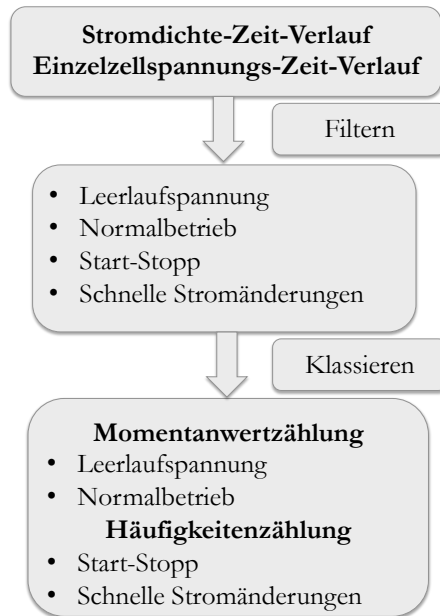


Abbildung 4.4: Darstellung des Ablaufs Klassierung der Ereignisse

Ereignisse, die aufgrund ihrer Dauer schädigen, unterliegen der Momentanwertzählung. Bei den Start-Stopp-Vorgängen und der schnellen Stromänderungen wird die Häufigkeitzählung herangezogen. Im Betrieb einer Brennstoffzelle ist die Anzahl der Start-Stopp-Vorgänge aufgrund ihres besonderen Degradationsbeitrags wichtig.

4.2.1 Normalbetrieb

Der Normalbetrieb zeichnet sich durch einen geringen Schädigungsabfall über der Zeit aus. Wird die Polarisationskurve aus Abbildung 4.2 betrachtet, so entspricht der Normalbetrieb einer Brennstoffzelle dem sekundären Bereich,

wo ein lineares Verhältnis zwischen der Einzelzellspannung und der Stromdichte besteht. Um einen Normalbetrieb aus den Messdaten extrahieren zu können, werden die beiden Verläufe von Stromdichte (j) und Einzelzellspannung (U) gleichzeitig untersucht. Für die Zählung, der Klassierung, des Normalbetriebs wird die Momentanwertzählung, welche in Kapitel 3.1.2.1 beschrieben ist, angewendet.

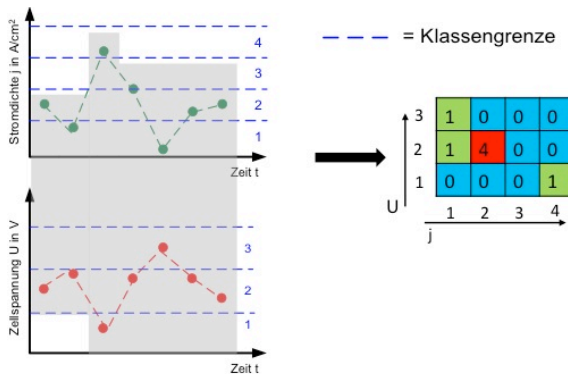


Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Filterung des Ereignisses Normalbetrieb aus Messdaten

Bevor eine Klassierung erfolgen kann, werden Stromdichte-Zeit-Verlauf und Einzelzellspannungs-Zeit-Verlauf genutzt, um Ereignisse zu filtern. Hierbei weisen beide Verläufe dieselbe Abtastrate auf. Weiterhin werden diese Verläufe in Klassenstufen eingeteilt, Abbildung 4.5. Die Klassenbreite ist abhängig vom Minimum und Maximum aus den Verläufen. Insgesamt werden 50 Klassenstufen verwendet. Im Folgenden wird die Häufigkeit für eine Kombination von Einzelzellspannung und Stromdichte gezählt und in eine Matrix mit der entsprechenden Klasseneinteilung der Einzelzellspannung und Stromdichte eingetragen. Des Weiteren wird die Häufigkeit mit der Abtastrate multipliziert, wodurch als Ergebnis die Verweildauer gewonnen werden kann.

Für den Normalbetrieb werden lediglich Zellspannungen unter 0,02 V berücksichtigt. Einzelzellspannungen unterhalb von 0,02 V werden dem Ereignis Leerlaufspannung zugeschrieben.

Jede Stromdichte-Einzelzellspannung-Kombination in der Matrix unterliegt einem eignen schädigenden Beitrag. Als quantifizierbare Größe zur Beurteilung der Schädigung wird die Degradationsrate $\Delta U(t)$ in $\mu\text{V/h}$ herangezogen. Eine sogenannte Degradationsmatrix, welche die Bandbreite der im Signal auftretenden Stromdichte-Einzelzellspannungs-Kombinationen abdeckt, wird mithilfe von Literaturrecherche und Expertenmeinungen entwickelt. Aus der Literatur und zusammen mit Expertenmeinungen sind einige Degradationsraten definiert wurden, siehe Tabelle 4.1, welche als Stützstellen für die Degradationsfunktion dienen.

Tabelle 4.1: Stützstellen

Spannung U in V	Degradationsrate $\Delta U(t)$ in $\mu\text{V/h}$	Degradationsrate Fit $\Delta U(t)_{\text{fit}}$ in $\mu\text{V/h}$
0,1	300	406,4
0,3	20	12,8
0,45	2	1,8
0,55	1 [BORU07]	1,1
0,85	1 [BORU07]	1,1
0,95	150	150

Um jedes Klassenpaar mit einer separaten Degradationsrate in $\mu\text{V/h}$ bewerten zu können, wird eine Funktion über die Stützstellen gebildet. Eine „Badewannenfunktion“ stellt die Basis für die Degradationsmatrix dar, nach der Gleichung /9/. Den Bereich niedriger und hoher Einzelzellspannung wird eine hohe Schädigung zugewiesen. Im Normalbetrieb, bei mittleren Spannungen, ist die Schädigung gering.

$$\Delta U(t) = B \cdot e^{-C \cdot U} + A + D \cdot e^{E \cdot U} \quad /9/$$

mit:

A = sekundärer Bereich der Polarisationskurve mit $1,0 \mu\text{V/h}$,

$B \cdot e^{-C \cdot U}$ = e-Funktion für den tertiärer Bereich der Polarisationskurve und

$D \cdot e^{E \cdot U}$ = e-Funktion für den primärer Bereich der Polarisationskurve

Diese Funktion kann mithilfe der kleinsten Fehlerquadrate in einen Fit überführt werden, welcher in Abbildung 4.6 zu sehen ist.

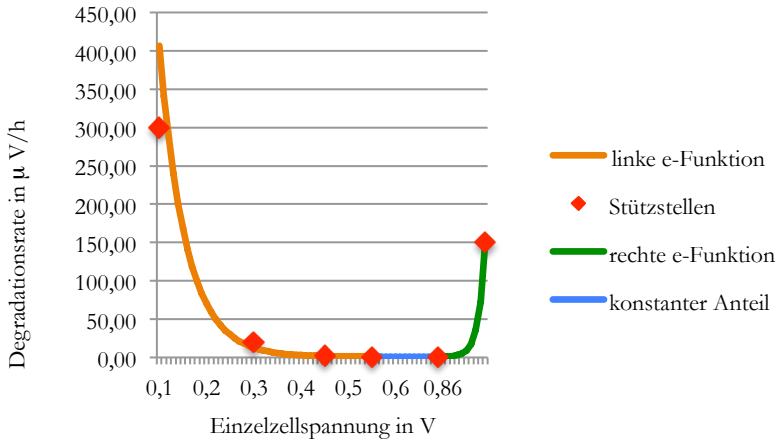


Abbildung 4.6: Darstellung der Stützstellen und der Degradationskurve

Aus der Methode der kleinsten Fehlerquadrate (lineare Regression) kann mit der Gleichung [BEIT97]:

$$\sum_{i=1}^n (y_i - f(x_i))^2 = \text{Minimum} \quad /10/$$

Die Regressionsrechnung hat die Aufgabe, einen Zusammenhang $y=f(x)$ zwischen einer unabhängigen Größe x und einer abhängigen Größe y herzustellen. Voraussetzung sind die Wertepaare (x_i, y_i) mit $i= 1, 2, \dots, n$ eines Stichprobenumfangs n [BEIT97]. In einer doppeltlogarithmischen Darstellung kann die Gleichung /9/ für den tertiären und primären Bereich der Polarisationskurve als Gerade beschrieben werden. Im weiteren Verlauf können nun die Konstanten mittels der Methode /10/ bestimmt werden. Sie betragen: $A = 1,0 \mu\text{V/h}$, $B = 2374,4$, $C = 17,677$, $D = 1,06639 \cdot 10^{-28}$ und $E = 73,065$. Die Abweichung zwischen den gegebenen Degradationsraten und den Raten des Fits können aus der Tabelle 4.1 entnommen werden. Mithilfe

dieser Degradationskurve ist es nun möglich, die Einträge der Matrix aus der Momentanwertzählung hinsichtlich ihres schädigenden Beitrags zu bewerten. Obwohl sich die Degradationsraten ändern in Abhängigkeit von der Stromdichte, erfolgt eine gegenteilige Annahme, da die Datenbasis der bereitgestellten Versuche für eine notwendige Aussage zu gering ist. Unter der Annahme, dass die Degradationskurve unabhängig von der Höhe der Stromdichte ist, kann eine Degradationsmatrix erstellt werden, welche für jede Einzelzellspannung-Stromdichte-Kombination einen entsprechenden Spannungsabfall enthält, siehe Abbildung 4.7.

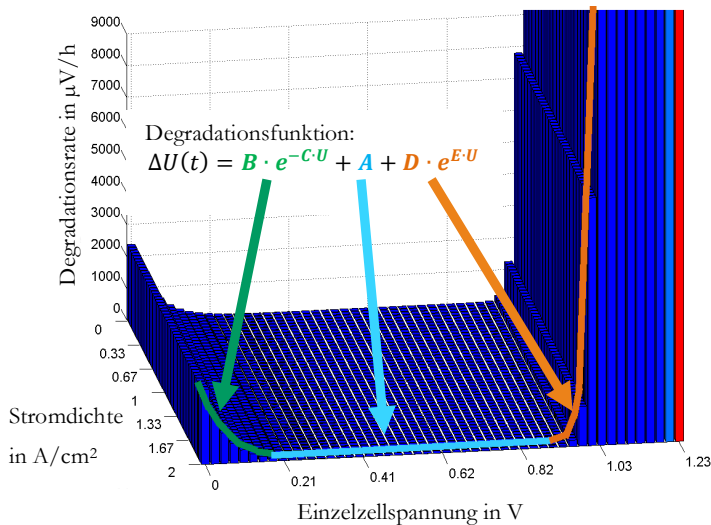


Abbildung 4.7: Dreidimensionale Degradationsmatrix

Die Degradationsraten nehmen hin zu großen und kleinen Einzelzellspannungen exponentiell zu.

Nach dem Disponieren der Degradationsraten für jede Stromdichte-Einzelzellspannungs-Kombination werden die Einträge der Matrix aus der

Momentanwertzählung mit dem schädigenden Beitrag der Degradationsmatrix multipliziert, so ist eine Bewertung hinsichtlich der Schädigung im Normalbetrieb möglich, vgl. Abbildung 4.8 und Formel /11/.

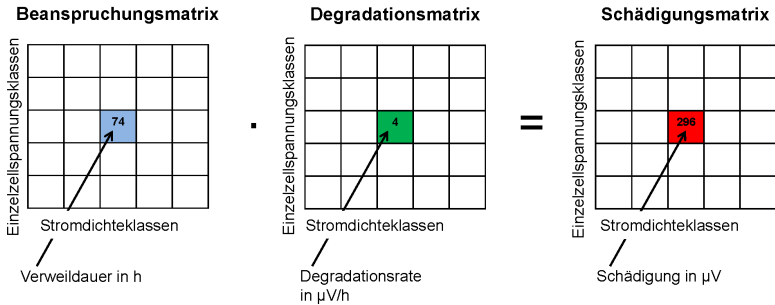


Abbildung 4.8: Bestimmung des Schädigungsanteil für jedes Element der Beanspruchungsmatrix

$$D_{Normal} = \sum Normalbetrieb [h] \cdot Degradationsrate \left[\frac{\mu V}{h} \right] \quad /11/$$

Die Schädigungsmatrix lässt nicht nur eine Aussage über die Gesamtschädigungen durch den Normalbetrieb zu, sondern auch, welcher Arbeitspunkt der Brennstoffzelle zu einer deutlichen Reduktion der Lebensdauer führt.

4.2.2 Leerlaufspannung

Die Leerlaufspannung kann zu einer zusätzlichen starken Schädigung führen und ist daher ein weiteres zu bewertendes Ereignis. Leerlaufspannung entsteht, wenn an der Brennstoffzelle kein Verbraucher angeschlossen ist. Da die elektrische Leistung weitestgehend konstant bleibt, erreicht die

Einzelzellspannung sehr hohe Werte. Die Brennstoffzelle befindet sich in diesem Zustand im primären Bereich der Polarisationskennlinie, siehe Abbildung 4.2. Dadurch besteht die Gefahr der vermehrten Bildung von Löchern in der Membran.

Kennzeichnend für die Leerlaufspannung ist, dass die Stromdichte unter $0,02 \text{ A/cm}^2$ beträgt, während gleichzeitig die Einzelzellspannung über $0,8 \text{ V}$ liegt.

Nach einer Einteilung der Messdaten in Klassen können diese nach den genannten Kriterien gefiltert werden, Abbildung 4.9.

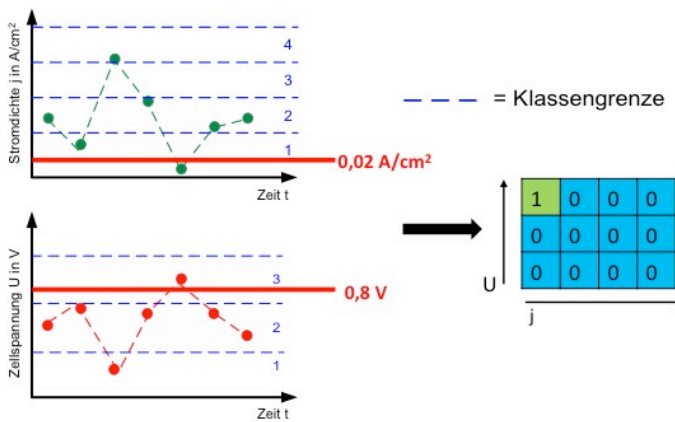


Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Filterung der Leerlaufspannung

Daten, auf die diese Kriterien zutreffen, werden nach ihrer Stromdichte-Einzelzellspannungskombination in das Feld der Matrix zugeordnet.

Zunächst sind daher die Häufigkeiten in der Matrix jeder einzelnen Kombination enthalten. Der Nutzer der Brennstoffzelle erhält z.B. die

Information über die häufigste Einzelzellspannung-Stromdichte-Kombination aus der Leerlaufspannung. Wie bei dem Ereignis Normalbetrieb werden die Häufigkeiten über die Abtastrate in eine Dauer umgerechnet.

Die Einträge der Momentanwertzählung der Leerlaufspannung werden addiert, woraus sich die Gesamtdauer im Leerlaufbetrieb ergibt. Die Bewertung der Leerlaufspannung erfolgt separat zu den anderen Ereignissen. Ihre Degradationsrate wird aus [PEI08] mit $11,4 \mu\text{V/h}$ entnommen. Die Gesamtdauer dieses Ereignisses wird weiterhin mit der Degradationsrate multipliziert. Das Ergebnis ist eine Gesamtschädigung für den Betrieb der Leerlaufspannung, Formel /12/.

$$D_{\text{Leerlauf}} = \sum \text{Leerlaufspannung [h]} \cdot \text{Degradationsrate} \left[\frac{\mu\text{V}}{\text{h}} \right] \quad /12/$$

4.2.3 Start-Stopp

Der Schädigungsbeitrag von Start-Stopp-Vorgängen unterscheidet sich vom Normalbetrieb oder Leerlaufspannung. Entscheidend ist die Häufigkeit von Start-Stopp-Vorgängen und nicht ihre Dauer.

Ein Start-Stopp-Vorgang kann zu einem erhöhten Potential an der positiven Elektrode führen. Normalerweise wird die Brennstoffzelle durch spülen der wasserstoffgefüllten Anode mit Luft ausgeschaltet. Wird die Polymerelektrolyt Brennstoffzelle wieder eingeschaltet, so wird auf der Anodenseite wieder Wasserstoff zugeführt. Beim Spülen sind Wasserstoff und Sauerstoff gleichzeitig an der negativen Elektroden vorhanden. Dieses kann in gewissen Bereichen der positiven Elektrode zu einem Potentialanstieg über 1 V führen. Die Folge ist eine beschleunigte Auflösung des Platinkatalysators und eine

erhöhte Korrosion der Kohlenstoffpartikel, welche als Katalysatorträgermaterial dienen. Diese Prozesse können die Lebensdauer der Brennstoffzelle stark vermindern [LINS12].

Ein Start-Stopp weist bestimmte Charakteristika im Verlauf der Einzelzellspannung und der Stromdichte auf. Wenn die Stromdichte unterhalb von $0,02 \text{ A/cm}^2$ und die Einzelzellspannung zeitgleich $0,2 \text{ V}$ beträgt, liegt ein Ausschalten oder Einschalten der Brennstoffzelle vor, siehe Abbildung 4.10.

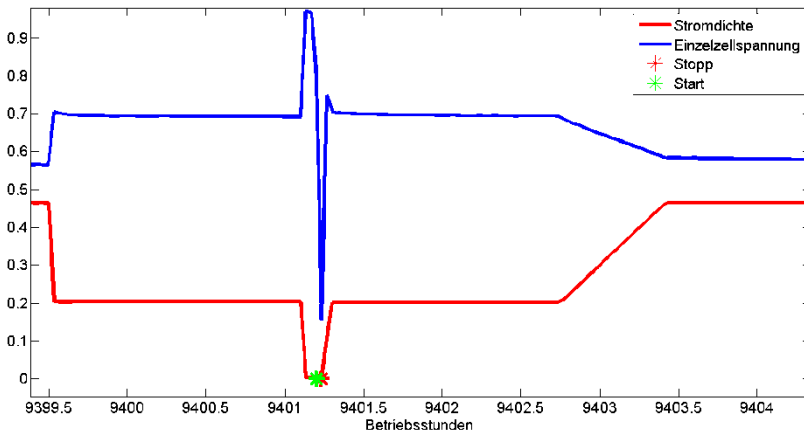


Abbildung 4.10: Beispiel eines Start-Stopp-Vorgangs

Bei diesem Ereignis ist das entscheidende Kriterium die Häufigkeit, mit der sie innerhalb des Betriebs auftritt. Eine Klassierung ist hierbei nicht notwendig.

Um die Degradationsrate eines Start-Stopps zu definieren, wird [PEI08] mit $14 \mu\text{V/Start-Stopp}$ herangezogen. Weiterhin wird die Anzahl der Start-Stopp-Vorgänge mit dieser Degradationsrate multipliziert, um die Schädigung des Einzelereignisses zu erhalten, siehe /13/.

$$D_{\text{Start-Stopp}} = (\text{Anzahl}_{\text{Start-Stopp}}) \cdot \text{Degradationsrate} \left[\frac{\mu\text{V}}{[\text{Start-Stopp}]} \right] / 13 /$$

4.2.4 Schnelle Stromänderungen

Darüberhinaus wird ein weiteres Ereignis im Modell implementiert. Dieses Ereignis besteht aus schnellen Stromänderungen im Betrieb, was zu einer Unterversorgung an der Anoden- und Kathodenseite führt und dadurch zur Schädigung beiträgt. Schnelle Stromänderungen werden definiert als Stromsprünge (dj) bei einer Einzelzellspannung kleiner 0,3 V. Zusätzlich muss die Sprungzeit (dt) unter 10 Sekunden liegen, vgl. Abbildung 4.11.

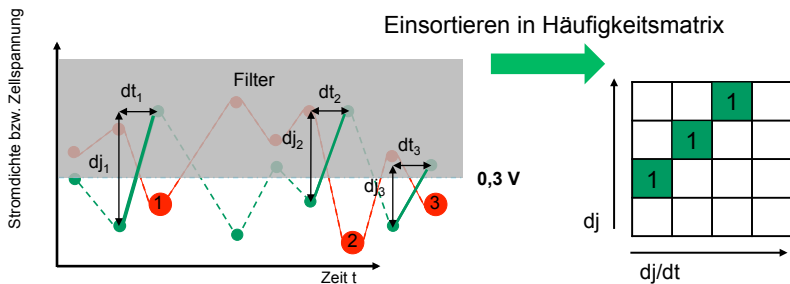


Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Filterung nach schnellen Stromänderungen

In der obigen Darstellung entspricht die rote Kurve dem Verlauf der Einzelzellspannung und der grüne stellt die Stromdichte dar. Mit den Messdaten wird im Folgenden eine Filterung aller Daten durchgeführt, bei denen die Einzelzellspannung über 0,3 V liegt. Damit fallen alle Messdaten aus der Betrachtung, die sich in dem eingezeichneten grauen Balken befinden. Weiterhin wird nach dem Zeitpunkt gesucht, bei dem die Einzelzellspannung

unter 0,3 V liegt. Um einen Start-Stopp-Vorgang auszuschließen, wird die Ursache für eine kleine Einzelzellspannung eruiert. Bei einer schnellen Stromänderung werden die Sprunghöhe und die Sprungzeit ermittelt und anschließend gezählt. Diese beiden Charakteristika werden in eine Häufigkeitsmatrix einsortiert. Die Häufigkeitsmatrix gibt daher die Anzahl eines Stromsprungs in einer bestimmten Sprungzeit, die kleiner ist als 10 Sekunden, wider.

Zum gegenwärtigen Zeitpunkt ist die Bewertung dieser schnellen Stromänderungen noch nicht möglich, da noch keine Erkenntnisse zum Schädigungsbeitrag vorliegen. Dieses Ereignis muss zukünftig separat betrachtet werden, da davon auszugehen ist, dass aufgrund der Unterversorgung eine erhöhte Schädigung auftreten wird.

4.2.5 Gesamtschädigung

Der Gesamtschaden aus dem Betrieb ergibt sich aus der Akkumulation der einzelnen Ereignisschädigungen, Formel /14/.

$$D_{Gesamt} = D_{Normal} + D_{Leerlauf} + D_{Start-Stopp} \quad /14/$$

4.3 Technische Umsetzung der Methode

Die technische Umsetzung der beschriebenen Methode erfolgt mithilfe des Programms MatLab Version 2012b. Zur Verdeutlichung der programmiertechnischen Vorgehensweise dient Abbildung 4.12.

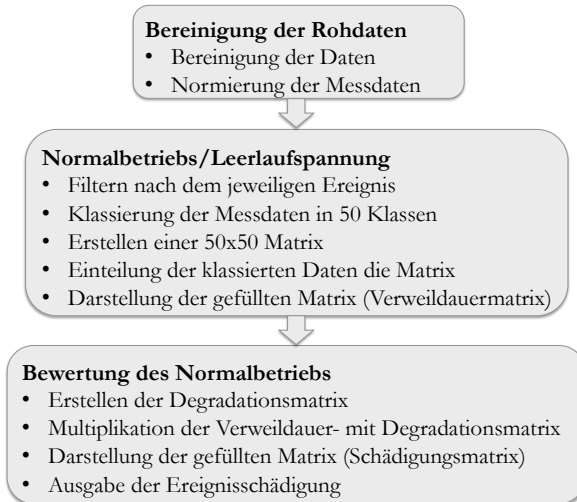




Abbildung 4.12: Chronologischer Verlauf der programmiertechnischen Vorgehensweise

Zu Beginn werden die Rohdaten bereinigt. Hierbei werden Daten entfernt, welche z.B. Stillstandzeiten enthalten verursacht durch Außerbetrieb der Brennstoffzelle. Aus dem Anhang kann das zugehörige Programm entnommen werden. Im Wesentlichen basiert die Filterung auf eine Änderung der Steigung

des Strom-Zeit-Verlaufs und des Spannung-Zeit-Verlauf. Strom und Spannung werden abgeleitet. Ändert sich die Steigung der Messdaten von Spannung oder Strom nicht, so werden diese Daten gelöscht. Wobei anzumerken ist, das immer das entsprechende Strom-Spannungs-Paar gelöscht wird.

Alle weiteren Auswerteskripte befinden sich im Anhang.

4.3.1 Normalbetrieb

Nachdem der Verlauf der Spannung und des Stroms eines Stacks bereinigt wurden, erfolgt eine Normierung dieser Daten. Eine Normierung auf die Einzelzellspannung und die Stromdichte gilt hierbei als sinnvoll. Dadurch entsteht eine Vergleichbarkeit der Daten unabhängig von der Anzahl der Zellen im Stack und der aktiven Fläche. Um dieses zu erreichen, werden folgende Formeln /15/ und /16/ verwendet:

$$j = \frac{I}{A} \quad /15/$$

mit: j = Stromdichte in A/cm

I = Strom in A

A = aktive Fläche in cm²

$$\text{Und } U = \frac{U_i}{n} \quad /16/$$

mit: U_i = Spannung eines Stacks in V

n = Anzahl Einzelzellen im Stack

U = Einzelzellspannung in V

Nachdem eine Normierung durchgeführt wurde, kann mit der Klassierung nach der Momentanwertzählung begonnen werden. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wird ein separates Skript zur Durchführung der Klassierung aufgerufen. Dieses Skript erlaubt eine Auswahl der Klassengrenzen für einen 1×4 Vektor. Zum einen ist es möglich, mit festen Klassengrenzen zu arbeiten, zum anderen können flexible Klassengrenzen in Abhängigkeit der Extremwerte von Einzelzellspannung und Stromdichte verwendet werden. Ferner wird die Matrix aufgespannt und zunächst mit Nullen belegt. Anschließend werden diese Matrixeinträge durch die Anzahl der Datenpunkte ersetzt und mit der Abtastrate multipliziert. Zum Schluss wird das Ergebnis einerseits als Bild in Form einer Verweildauermatrix ausgegeben und andererseits in eine Ergebnisdatei geschrieben.

In der beschriebenen Variante wird über alle Messdaten klassiert, d.h. der Normalbetrieb beinhaltet den Betrieb im Leerlauf.

Als nächstes wird eine Klassierung des Normalbetriebs ohne der Leerlaufspannung durchgeführt. Als erstes wird eine neue Datenbasis entwickelt. Dazu werden die Messdaten der Stromdichte, die größer als $0,02 \text{ A/cm}^2$ sind, gefiltert. Die Einzelzellspannung desselben Zeitpunkts wird der neuen Datenbasis übergeben. Zur Durchführung der Klassierung wird dieselbe Funktion benutzt, wie bereits beschrieben. Auch werden diese Ergebnisse dargestellt und in der Ergebnisdatei gespeichert.

4.3.2 Leerlaufspannung

Der erste Schritt bei der Auswertung der Leerlaufspannung ist das Entfernen der Daten, welche nicht aus dem Leerlauf resultieren. Das Kriterium bildet die

Stromdichte, welche kleiner oder gleich $0,02 \text{ A/cm}^2$ sein muss. Die Zeitpunkte dieser des Stroms werden gespeichert und für das Filtern der Einzelzellspannung verwendet. Zu jedem Datenpunkt der Stromdichte muss die dazugehörige Einzelzellspannung vorliegen, damit eine sinnvolle mehrdimensionale Klassierung durchgeführt werden kann. Die Momentanwertzählung erfolgt mit demselben Skript wie bereits beschrieben. Die Ergebnisse werden ebenfalls in einer Abbildung dargestellt und weiterhin in die Ergebnisdatei tabellarisch abgelegt.

4.3.3 Start-Stopp

Ein Start-Stopp kann aus den Messdaten detektiert werden, wenn die Stromdichte kleiner als $0,02 \text{ A/cm}^2$ beträgt und die Einzelzellspannung unterhalb von $0,2 \text{ V}$ liegt. Die Anzahl der Starts und Stopps werden anschließend ausgegeben.

4.3.4 Schnelle Stromänderungen

Schnelle Stromdichteänderungen können eine Unterversorgung der Brennstoffzelle verursachen, was wiederum zu einer erhöhten Schädigung führt. Die Häufigkeitzählung der schnellen Stromänderungen wird ebenfalls in einem eigenen Skript durchgeführt.

Zunächst wird nach einem Sprung der Stromdichte gesucht, welche zu einer Einzelzellspannung unter $0,3 \text{ V}$ führen. Dazu wird die Einzelzellspannung nach Werten unterhalb von $0,3 \text{ V}$ gefiltert. Trifft dieses zu, werden die dazugehörige Stromdichte und die Zeit gespeichert.

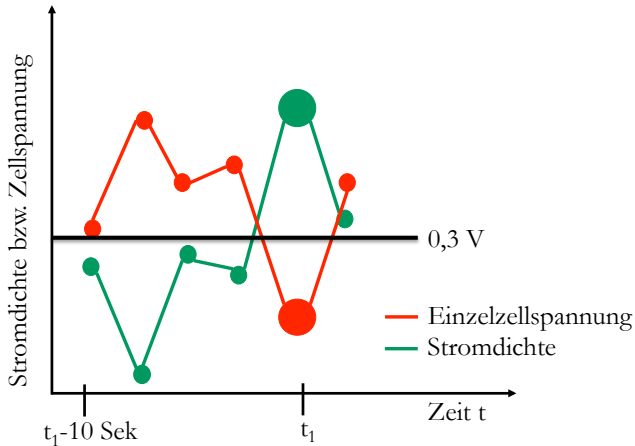


Abbildung 4.13: Schematische Darstellung des Filtern nach schnellen Stromänderungen

Im Folgenden werden Umkehrpunkte untersucht, welche innerhalb einer Zeit von 10 Sekunden vor t_1 stattfinden. Aus Abbildung 4.13 wird deutlich, dass mehrere Stromänderungen in einer Zeit von 10 Sekunden auftreten. Die größte Stromänderung innerhalb der 10 Sekunden wird als schnelle Stromänderung gezählt, vgl. Abbildung 4.14.

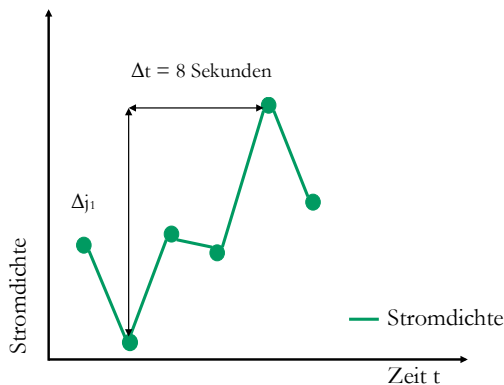


Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der schnellen Stromänderungen

Innerhalb einer Zeit von 10 Sekunden können verschiedene Stromänderungen gezählt werden. Da die kleine Stromänderung jedoch durch die Auflösung des Messsystems verursacht wird, wird diese Änderung nicht gezählt.

Um einen Start-Stopp auszuschließen, wird eine Toleranzzeit definiert. Wenn innerhalb dieser Zeit ein Start-Stopp stattgefunden hat, welcher ebenfalls zu einer Einzelzellspannung unter 0,3 V führen kann, wird dieser nicht zu den schnellen Stromänderungen zugeordnet. Alle Daten, deren Sprungzeit über 10 Sekunden beträgt, werden nicht weiter betrachtet.

Danach wird eine dreidimensionale Matrix erstellt, welche die Zeit der Stromänderung, die Stromänderung und die Anzahl dieser Änderung beinhaltet.

4.3.5 Gesamtschädigung

Um die ausgewerteten Ereignisse hinsichtlich ihrer Schädigung bewerten zu können, müssen Degradationsraten je Ereignis vorhanden sein.

Für den Normalbetrieb wird eine Degradationsmatrix mit 50 x 50 Klassen aufgespannt. Wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben sind Stützstellen entweder aus dem Konsortium (bestehend aus dem Fraunhofer- Institut für solare Energiesysteme, Zentrum für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg, Zentrum für Brennstoffzellentechnik, Institut für elektrische Energietechnik und Energiesysteme und Institut für Maschinelle Anlagentechnik und Betriebsfestigkeit) oder aus der Literatur hierfür vorhanden. Mithilfe dieser Stützstellen wird eine Degradationsfunktion ermittelt, welche in Form der Degradationsmatrix darstellbar ist. Da diese

Matrix unabhängig von der Stromdichte ist, kann als Klassenuntergrenzen für die Stromdichte 0 A/cm^2 definiert werden. Da aus den untersuchten Messdaten keine Stromdichte über 2 A/cm^2 vorhanden war, beträgt dieses demnach die Klassenobergrenze. Das Minimum der Degradationsmatrix bezüglich der Einzelzellspannung beträgt 0 V und das Maximum entspricht der theoretischen Spannung in Höhe von $1,23 \text{ V}$. Außerdem werden die Degradationsraten zwischen den Stützstellen mithilfe der Funktion /9/ berechnet. Über die Klassengrenzen der Stromdichte, der Einzelzellspannung und der Degradationsraten wird eine inhaltslose Matrix erstellt, welche anschließend mit den Degradationsraten gefüllt wird.

Abschließend wird die erstellte Degradationsmatrix dargestellt, und anschließend werden die Einträge der Verweildauermatrix mit den Einträgen der Degradationsmatrix multipliziert. Da die Messpunkte in Sekunden abgetastet werden, muss noch eine Umrechnung der Sekunden in Stunden durchgeführt werden. Das Ergebnis, die Schädigungsmatrix, wird dargestellt und gespeichert. Darüberhinaus wird die Summe aller Einträge der Schädigungsmatrix gebildet, um den Anteil des Normalbetriebs an der Gesamtschädigung definieren zu können.

4.4 Anwendung auf reale Messdaten

Zur Verdeutlichung der Methodik werden verschiedene Messdaten ausgewertet, welche innerhalb des Forschungsprojekts zur Verfügung gestellt wurden. Es folgen Messdaten aus verschiedenen Untersuchungen der Institute ZSW und ZBT.

4.4.1 Messdaten ZSW

Bei diesen Messdaten handelt es sich um eine Langzeitmessung eines Polymerelektrolyt-Brennstoffzelle-Stacks von ca. 20.100 Betriebsstunden [SCHO11].

Gegenstand der Untersuchung sind Stromdichteveränderungen und ihre Auswirkung auf die PEM-Brennstoffzelle. Während der Messung wurde daher ein alternierender Stromdichte-Zyklus abgeprüft, siehe Abbildung 4.15.

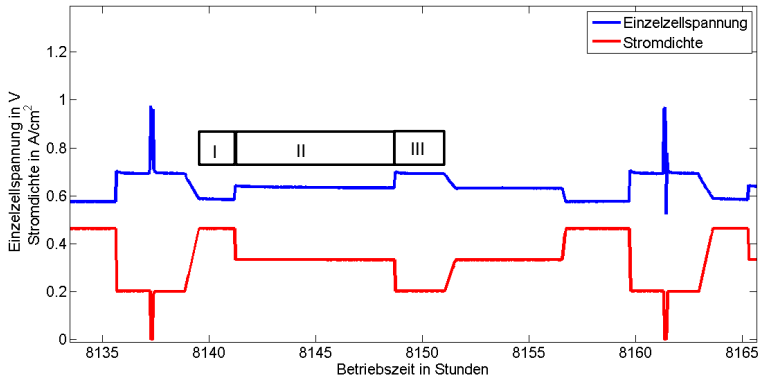


Abbildung 4.15: Stromdichte-Zyklus einer Langzeitmessung

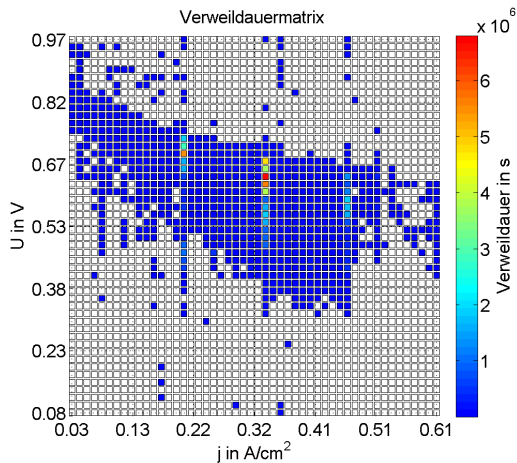
Die Reaktion der Brennstoffzelle auf die Stromdichteänderung kann aus der Einzelzellspannung entnommen werden. Dieser Zyklus kann in drei Stromdichtebereiche eingeteilt werden, siehe Tabelle 4.2, welche alle 24 Stunden wiederholt wurde.

Tabelle 4.2: Stromdichte-Zyklus

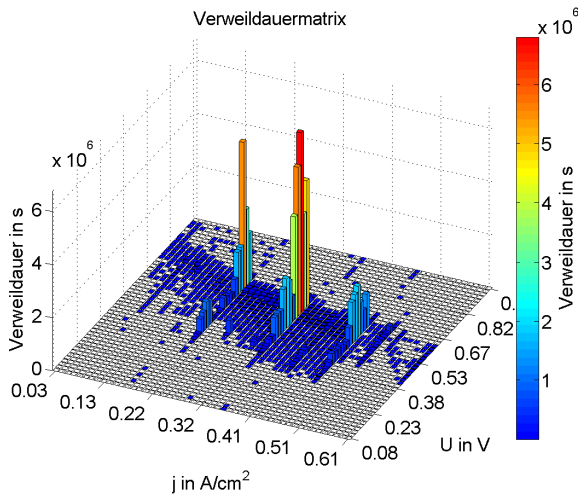
Bereich	Stromdichte in A/cm ²
I	0,2
II	0,46
III	0,33

Bevor die Methodik zur Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen beginnen kann, werden die Messdaten wurden um die Stillstandzeiten bereinigt, sodass die Betriebsdauer die zeitliche Grundlage bildet.

Beginnend mit dem Normalbetrieb werden nun die Stromdichte- und Einzelzellspannungs-Zeit-Verläufe in 50 Klassen eingeteilt. Diese 50 Klassen unterliegen der Einteilung nach der Einzelzellspannung nach ihren Extrema aus dem Verlauf und dem Minimum des Stromdichteverlaufs von $0,02 \text{ A/cm}^2$. Das Maximum der Klassierung des Stromdichteverlaufs wird durch das Maximum aus seinem Verlauf gebildet. Anschließend wird die Häufigkeit jedes Klassenpaares gezählt und über die Abtastrate in eine Dauer umgerechnet. Das Ergebnis ist eine Matrix, welche die Dauer eines Stromdichte-Einzelzellspannungsklassenpaares enthält, Abbildung 4.16.



a) Darstellung in Matrizenform

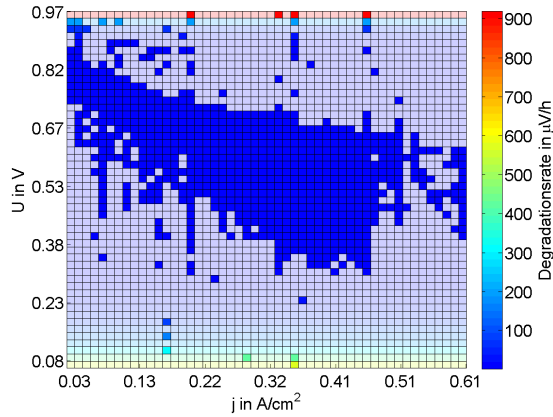


b) 3D-Darstellung

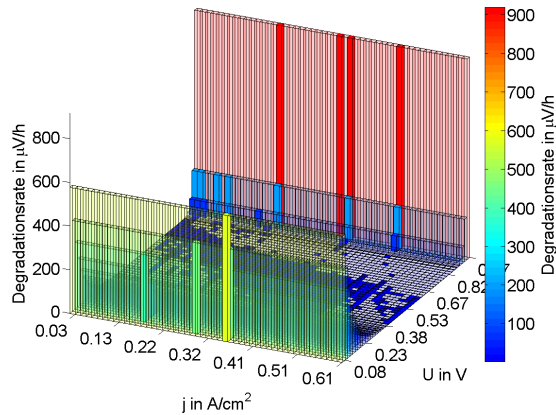
Abbildung 4.16: Verweildauermatrix des Normalbetriebs, ZSW

Aus dieser Abbildung ist zu erkennen, dass die längste Dauer während des Betriebes in den Einzelzellspannung-Stromdichtepaars von 0,66 V und 0,33 A/cm² auftritt. Weiterhin sind treten erhöhte Dauern in den Betriebspunkten 0,2 A/cm² und 0,46 A/cm² auf. Die Einzelzellspannungen schwanken wie erwartet um diese Betriebspunkte der Stromdichte. Darüberhinaus lässt sich aus der Abbildung 4.16 erkennen, dass alle weiteren Einzelzellspannung-Stromdichtepaare nur selten aufgetreten sind. Die Gesamtdauer des Normalbetriebs beträgt 20.038 Stunden.

Die Degradationsmatrix, Abbildung 4.7, wird zur Bewertung der Verweildauermatrix herangezogen. Die Belegung der Degradationsmatrix durch die gemessenen Betriebspunkte wird in Abbildung 4.17 verdeutlicht.



a) Darstellung in Matrizenform

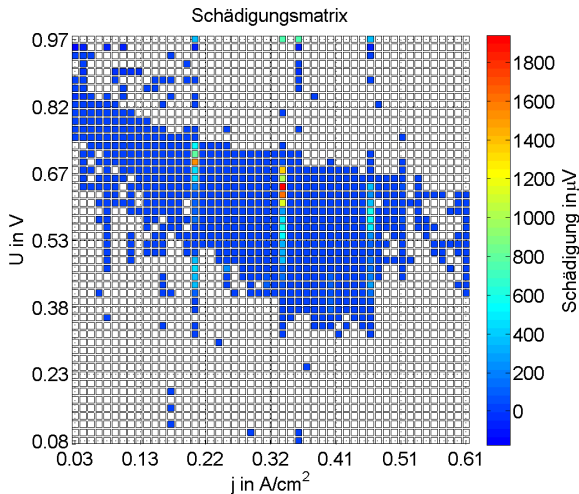


b) 3D-Darstellung

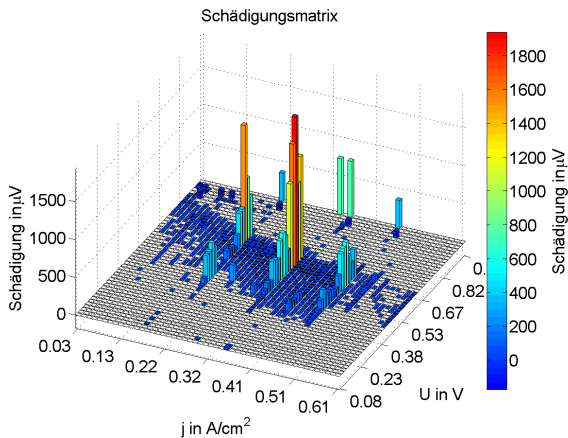
Abbildung 4.17: Degradationsmatrix mit gemessenen Betriebspunkten, ZSW

Anhand dieser Darstellung können die Betriebspunkte ermittelt werden, welche im Betrieb den höchsten Schädigungsbeitrag leisten. Die meisten Betriebspunkte befinden sich im Bereich niedriger Degradationsraten, was für

die Nutzung der Brennstoffzelle angestrebt ist. Durch die Multiplikation von Verweildauermatrix mit der Degradationsmatrix erhält man die Schädigungsmatrix für diesen Betrieb, vgl. Abbildung 4.18.



a) Darstellung in Matrizenform

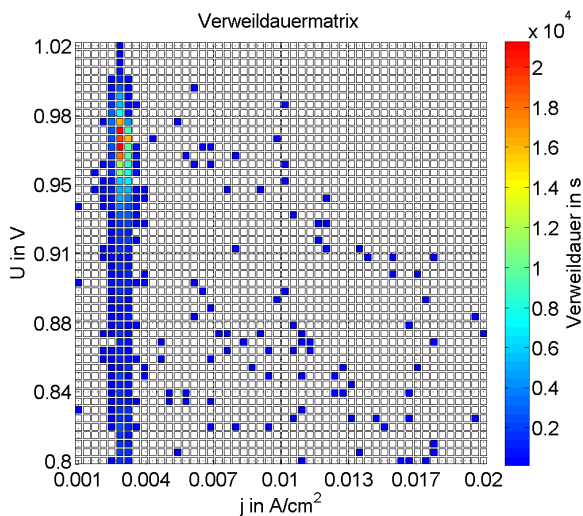


b) 3D-Darstellung

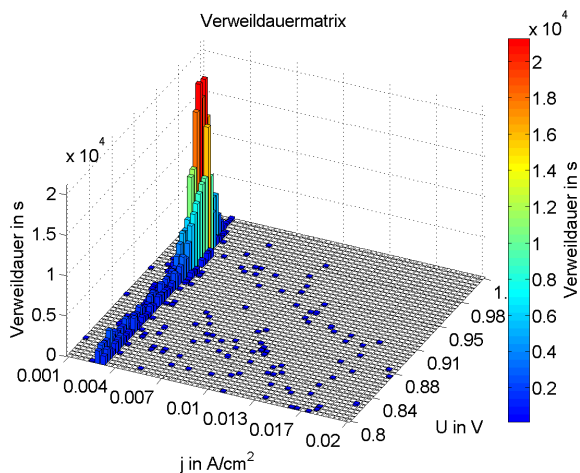
Abbildung 4.18: Schädigungsmatrix der Normalbetriebs, ZSW

Hieraus ist ersichtlich, dass die Kombination aus einer Stromdichte von $0,33 \text{ A/cm}^2$ und einer Einzelzellspannung von $0,66 \text{ V}$ die höchste Schädigung aufweist. Da die Degradationsrate dieser Einzelzellspannung-Stromdichtekombination klein ist gegenüber anderen Betriebspunkten ist die Dauer des Punktes ausschlaggebend für eine Schädigung von über $1800 \mu\text{V}$. Die Gesamtschädigung des Normalbetriebs ergibt sich aus der Summe der Inhalte der Schädigungsmatrix. Die Ereignisschädigung beträgt $0,025 \text{ V}$, was einer Degradationsrate von $1,25 \mu\text{V/h}$ entspricht.

Als weiteres Ereignis während der Nutzung kann die Leerlaufspannung aus dem Messschrieb detektieren werden. Die Einteilung des Stromdichte- und Einzelzellspannungsverlaufs in eine Verweildauermatrix verdeutlicht, dass die meiste Zeit der Leerlaufspannung in der Einzelzellspannungsklasse von $0,002875 \text{ V}$ mit den Stromdichteklassen von $0,965$ bis $0,9725 \text{ A/cm}^2$ auftrat, siehe Abbildung 4.19.



a) Darstellung in Matrizenform



b) 3D-Darstellung

Abbildung 4.19: Verweildauer der Leerlaufspannung von der Langzeitmessung, ZSW

Nach Addition der Matrixinhalte ergibt sich eine gesamte Dauer in der Leerlaufspannung in Höhe von 106,17 Stunden. Die Degradationsrate beträgt nach [PEI08] $11,4 \mu\text{V/h}$. Werden im Folgenden die Dauer mit der Rate multipliziert, so kann eine Schädigung für das Ereignis von 0,0012 V berechnet werden.

Als weiteres Ereignis treten Start-Stopp-Vorgänge auf. Ein Start und ein Stopp werden als ein Vorgang aus der Messung entnommen. Die Kriterien für ein Start-Stopp-Vorgang sind in 4.2.3 beschrieben. Die Häufigkeit der Start-Stopps während des Betriebes liegt bei 92 Mal. Aus [PEI08] wird der Start-Stopp mit $14 \mu\text{V/Start-Stopp}$ bewertet. Damit trägt der Ein- und Ausschaltvorgänge mit 0,0013 V zur Gesamtschädigung bei.

Da die Messdaten eine Abtastrate in Höhe von 3 Minuten aufweisen, können keine schnellen Stromänderungen detektiert werden.

Insgesamt ergibt sich eine rechnerische Schädigung von 0,0265 V für diese Langzeitmessung.

4.4.2 Messdaten ZBT

Die Methode der Lebensdauerabschätzung an PEM-Brennstoffzellen wurde an einer weiteren Langzeitmessung angewendet. Die Messdaten wurden vom Zentrum für Brennstoffzellen Technik GmbH (ZBT) zur Verfügung gestellt. Bei diesem Langzeitversuch wurde unter anderem die Stromdichte oder die Einzelzellspannung über der Versuchszeit eines Stacks bestehend aus drei parallelen Kurzstacks mit jeweils 5 Zellen geändert, siehe Abbildung 4.20.

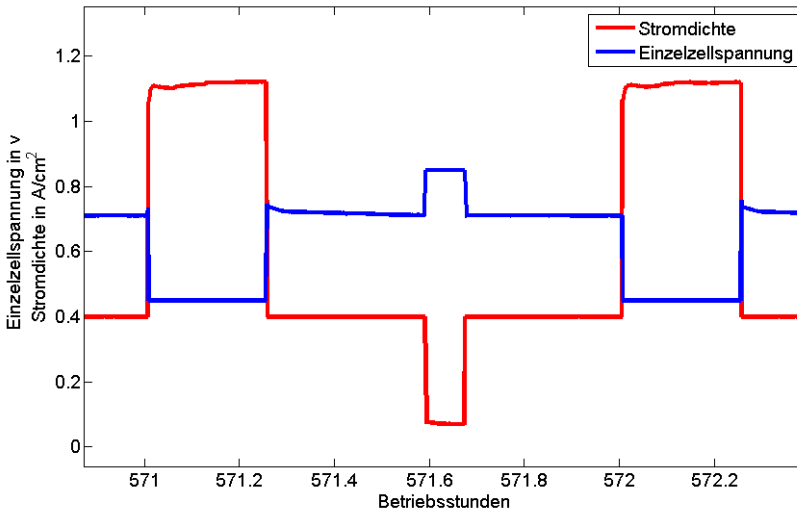


Abbildung 4.20: Stromdichte-Einzelzellspannung-Zyklus, ZBT

Die gesamte Betriebszeit beläuft sich auf 2.600 h. Alle drei Kurzstacks verhalten sich über die Versuchszeit sehr ähnlich, sodass im Weiteren nur auf das Ergebnis eines Stacks eingegangen wird.

Die Stromdichte und Einzelzellspannung variieren zwischen drei verschiedenen Niveaus. Diese Lastniveaus können aus Tabelle 4.3 entnommen werden.

Tabelle 4.3: Lastniveaus Langzeitmessung ZBT

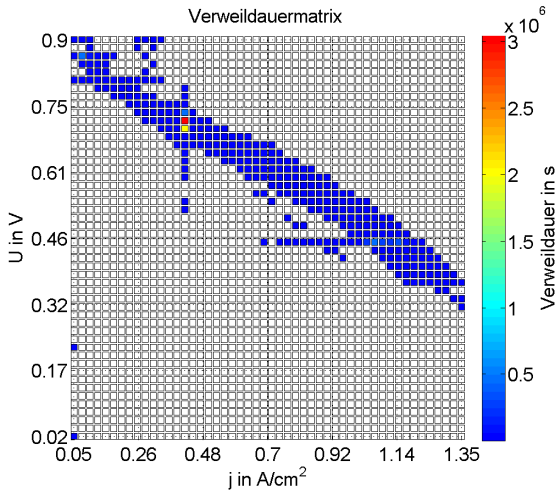
Dauer in Minuten	Zustand
15	0,45 V
20	0,4 A/cm ²
5	0,85 V
20	0,4 A/cm ²

Um diesen Lastzyklus einmal zu durchlaufen, werden insgesamt 60 Minuten benötigt. Weiterhin wurde in dieser Untersuchung die Temperatur variiert. Bei einer Stromdichte von 0,4 A/cm² wird die Temperatur auf 20 °C abgekühlt. Die Dauer, bei der die Brennstoffzelle mit dieser Temperatur betrieben wird, beträgt 10 Minuten. Die restliche Zeit beträgt die Betriebstemperatur 60 °C. Zwischendurch wird alle zwei Stunden eine Polarisationskurve wie auch eine Elektrodenimpedanzspektroskopie durchgeführt. [GOES14]

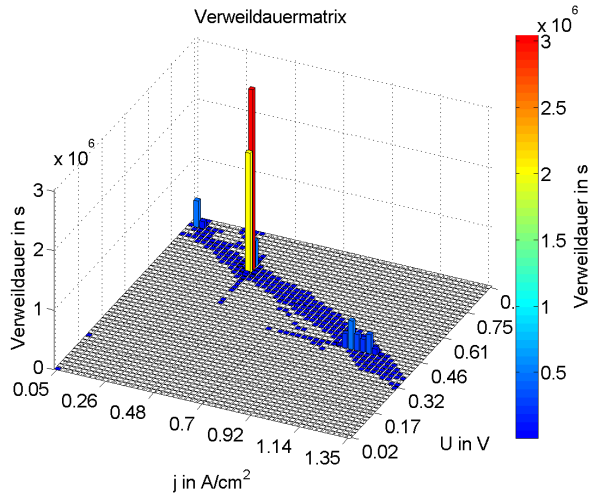
Alle Daten werden zunächst gefiltert, um die unplausiblen Messdaten zu entfernen. Unplausible Messdaten können zum Beispiel Stillstandzeiten sein, bei der der letzte Messwert für eine längere Zeit mitgeloggt wird. Weiterhin wird die Momentanwertzählung durchgeführt. Hierbei werden zunächst die Daten nicht mitgezählt, welche durch die Leerlaufzeit entstehen. Die Daten der Leerlaufspannung werden separat mittels Momentanwertzählung bearbeitet, da für sie eine eigene Degradationsrate gilt. Somit ergibt sich für den Normalbetrieb eine Matrix, welche bei der minimalen Stromdichte von

0,05 A/cm² beginnt und bei einer maximalen Stromdichte von 1,35 A/cm² endet. Die minimalste Einzelzellspannung beläuft sich auf 0,02 V und die maximale Einzelzellspannung beträgt 0,9 V für den Normalbetrieb während der 2.600 Betriebsstunden.

Aus der Verweildauermatrix im Normalbetrieb ist zu entnehmen, dass der Hauptbetriebspunkt während der 2.600 Stunden Betriebszeit bei einer Einzelzellspannung von 0,71 V und einer Stromdichte von 0,4 A/cm² liegt, vgl. Abbildung 4.21.



a) Darstellung in Matrizenform



b) 3D-Darstellung

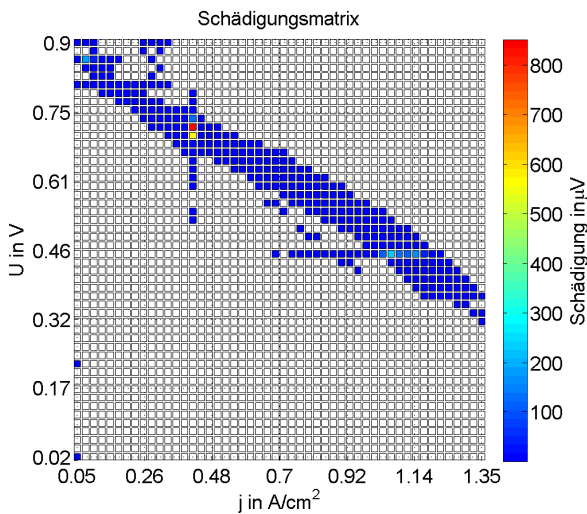
Abbildung 4.21: Verweildauermatrix des Normalbetriebs, ZBT

Um diesen Hauptbetriebspunkt schwanken die Stromdichte-Einzelzellspannungspaare eine wenig. Daher ergeben sich ebenfalls häufige Paare bei 0,4 A/cm² und 0,73 V, sowie 0,69 V. Weiterhin ist in der 3D-Darstellung der zweite forcierte Betriebspunkt zu sehen, welcher bei 0,45 V und 1,06 A/cm² liegt. Darüberhinaus ist ein letzter Zustand des Zyklus zu erkennen, welcher bei einer Einzelzellspannung von 0,85 V und einer Stromdichte in Höhe von 0,08 A/cm² betrieben wurde. Aus dieser Abbildung kann der typische Verlauf einer Polarisationskurve mit Abweichungen entnommen.

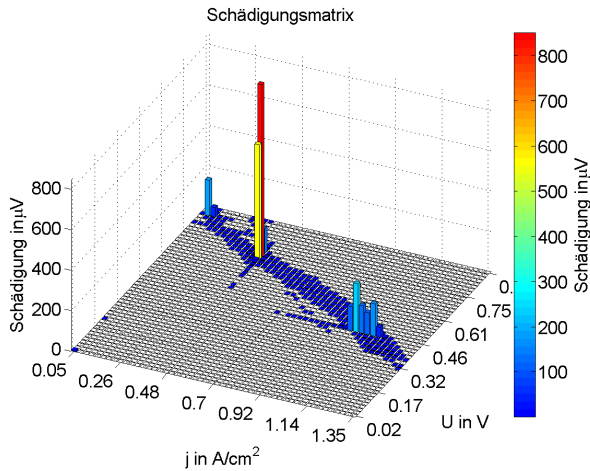
Die einzelnen Stromdichte-Einzelzellspannungspaare können mithilfe der Degradationsmatrix hinsichtlich ihrer Schädigung bewertet werden. Hierzu

wird dieselbe Degradationsmatrix verwendet wie bereits in Kapitel 4.2.1 dargestellt.

Durch Multiplikation der Einträge der Verweildauermatrix mit dem jeweiligen Eintrag der Degradationsmatrix wird die Schädigung des Zustands berechnet. Das Ergebnis ist die Schädigungsmatrix, welche quantitativ und qualitativ den Schädigungsbeitrag eines jeden Zustands verdeutlicht, vgl. Abbildung 4.22.



a) Darstellung in Matrizenform



b) 3D-Darstellung

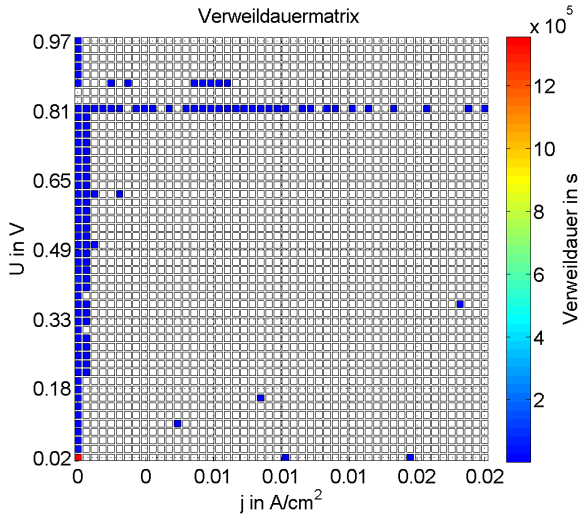
Abbildung 4.22: Schädigungsmatrix der Langzeitmessung, ZBT

Deutlich zu sehen, ist, dass der Betriebspunkt $0,4 \text{ A}/\text{cm}^2$ mit einer Einzelzellspannung von $0,71 \text{ V}$ am meisten zur Gesamtschädigung beiträgt. Darüberhinaus ist zu erkennen, dass die weiteren Betriebspunkte des Zyklus ebenfalls einen nennenswerten Betrag zur Gesamtschädigung leisten. Diese Punkte sind in der Verweildauermatrix durch ihre hohe Dauer dominant. Alle anderen Zustände tragen marginal zur Gesamtschädigung bei.

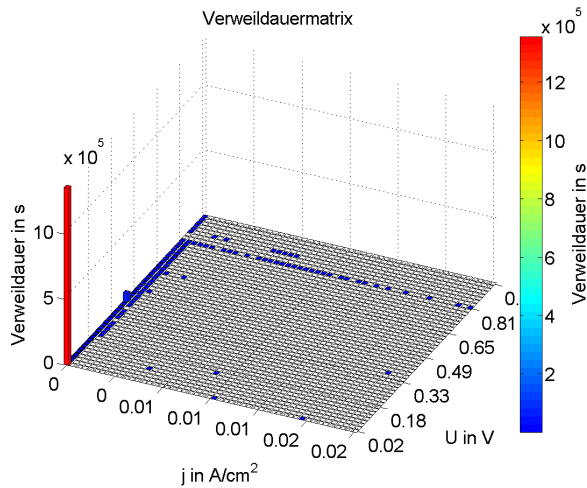
Rein rechnerisch ergibt sich durch Addition aller Einträge der Schädigungsmatrix für diesen Stack einen Abfall der Spannung von $0,0027 \text{ V}$ der aus dem Normalbetrieb verursacht wird.

Ein weiteres Ereignis stellt die Leerlaufspannung dar. Diese wird ebenfalls mithilfe der Momentanwertzählung klassiert, wodurch ein Überblick der

einzelnen Zustände im Leerlaufbetrieb gewonnen werden kann, siehe Abbildung 4.23.



a) Darstellung in Matrizenform



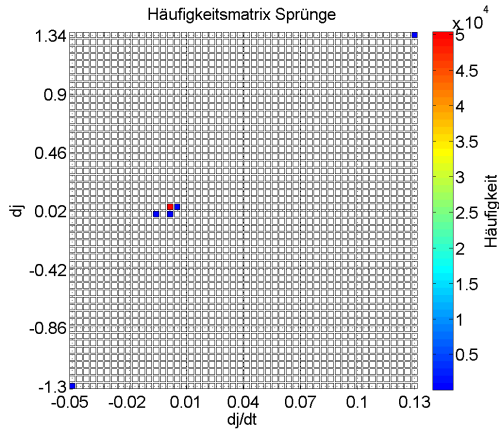
b) 3D-Darstellung

Abbildung 4.23: Verweildauer der Leerlaufspannung, ZBT

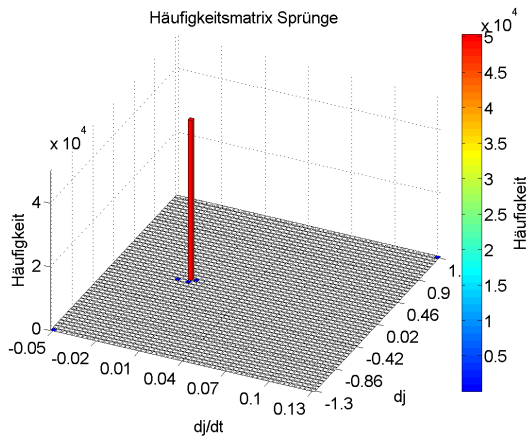
Während der Betriebszeit lief die Brennstoffzelle 114 Stunden im Leerlaufbetrieb. Zusammen mit einem Spannungsabfall von $11,4 \mu\text{V/h}$ [PEI08] ergibt sich einen Schädigungsbeitrag in Höhe von $0,0000001 \text{ V}$ für das Ereignis Leerlaufspannung.

Die Brennstoffzelle wurde während der 2.600 Betriebsstunden insgesamt 428 Mal gestartet und gestoppt. Aus [PEI08] resultiert eine Ereignisschädigung, welche sich auf $0,006 \text{ V}$ beläuft.

Für diese Messung wurde eine Abtastrate von 5 Sekunden gewählt, wodurch das Detektieren von schnelle Stromänderungen nach Kapitel 4.2.4 möglich ist.



a) Darstellung in Matrizenform



b) 3D-Darstellung

Abbildung 4.24: Häufigkeitsmatrix schneller Stromänderungen, ZBT

Aus der obigen Darstellung ist zu entnehmen, dass eine Vielzahl an positiven wie auch negativen schnellen Stromänderungen auftreten. Auffälligkeit sind die Stromänderungen um Null herum, was in der Auflösungsrate der Messung zu

begründen ist. Eine Bewertung dieser Matrix kann nicht erfolgen, da die Degradationsrate der schnellen Stromänderungen unbekannt ist.

Aus den geschilderten Ereignissen berechnet sich Gesamtschädigung zu 0,008701 V.

4.5 Treffsicherheit

Anhand der vorherigen Kapitel wurde die Methode zur Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen erläutert. Dazu wurden zwei unterschiedliche Messdatensätze mit den Methoden der Betriebsfestigkeit ausgewertet. Die erste Langzeitmessung des Zentrums für Sonnenenergie- und Wasserstoff-Forschung Baden-Württemberg beträgt 20.100 Betriebsstunden. Während dieser Zeit findet eine irreversible, rechnerische Degradation von 0,0265 V statt. Bei der zweiten Messung, welche vom Zentrum für Brennstoffzellen Technik bereitgestellt wurde, beträgt die rechnerische Schädigung innerhalb von 2.600 Betriebsstunden 0,008701 V.

Um die Lebensdauerabschätzung von PEM-Brennstoffzellen mit den Methoden der Betriebsfestigkeit bewerten zu können, ist ein Vergleich mit dem realen Spannungsabfall zwingend notwendig.

Der Degradationsrate einer Brennstoffzelle ist von Stromdichte abhängig. Die nachstehende Abbildung 4.25 zeigt beispielsweise diese Abhängigkeit.

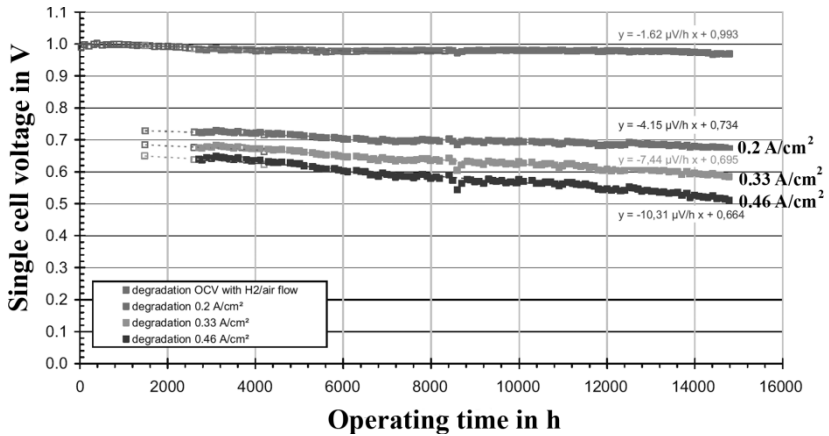


Abbildung 4.25: Zusammenhang zwischen Degradationsrate und Stromdichte [SCHO11, S. 5268]

Während der Versuchszeit ist an einer Brennstoffzelle mehrfach ein definierter Zustand eingestellt wurden. Das bedeutet, dass die Umgebungsbedingungen nahezu identisch zu den verschiedenen Zeitpunkten waren und auch die Stromdichte. Die Einzelzellspannung wurde immer mitgemessen. Durch Auftragen der Einzelzellspannung über der Betriebszeit kann in Abhängigkeit der Stromdichte ein Abfall der Spannung verzeichnet werden. Eine Stromdichte von $0,2 \text{ A/cm}^2$ führt zu einer Degradationsrate von $4,15 \mu\text{V/h}$. Bei einer Stromdichte von $0,33 \text{ A/cm}^2$ beträgt im Versuch der Spannungsabfall $7,44 \mu\text{V/h}$. Liegt die Stromdichte nochmals höher, bei $0,46 \text{ A/cm}^2$ so kann eine Rate von $10,31 \mu\text{V/h}$ beobachtet werden.

Um Rechnung und Versuch vergleichen zu können, muss diese Abhängigkeit zwischen der Degradationsrate und der Stromdichte berücksichtigt werden. Aus diesem Grund erfolgt die Berechnung des Spannungsabfalls resultierend aus dem Versuch über die mittlere Stromdichte. Hierzu erfolgt eine arithmetische Mittelung aller Stromdichten x_i .

$$\bar{x} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i$$

/17/

Die Einzelzellspannung, bei mittlerer Stromdichte (\bar{x}), wird anschließend über der Zeit aufgetragen, sodass ein Spannungsabfall über der Betriebsdauer ausgewertet werden kann.

Mithilfe dieser Vorgehensweise kann für den Langzeitversuch des ZSWs eine mittlere Stromdichte von 0,33 A/cm². Der gemessene Spannungsabfall im Betrieb beträgt 0,18 V. Im Vergleich zur Rechnung, bei der das Ergebnis ein Spannungsabfall von 0,0265 V beträgt, weicht diese um den Faktor 7 ab.

Tabelle 4.4: Vergleich Rechnung mit Versuchsergebnis

	ZSW		ZBT	
	V	µV/h	V	µV/h
Gesamtschädigung aus der Rechnung	0,0265	1,31	0,008701	3,35
Gesamtschädigung aus dem Versuch	0,18	8,9	0,038	14,62
Faktor	7		4	

Tabelle 4.4 verdeutlicht, dass der Unterschied zwischen dem Ergebnis der Rechnung und des Versuchs beim Langzeitversuch des ZBTs nicht so hoch ist wie bei den Messdaten den ZSWs. Hier liegt der Faktor zwischen Rechnung

und Versuch bei vier. bei diesen Messdaten beträgt die mittlere Stromdichte $0,038 \text{ V}$, was mit der Betriebsdauer einen Spannungsabfall von $14,62 \mu\text{V/h}$ ergibt. Das Ergebnis der Rechnung ist eine Degradationsrate in Höhe von $3,35 \mu\text{V/h}$. Diese beiden Auswertungen zeigen das Potential, was in dieser Methode steckt, vergleichen mit der Treffsicherheit, welche in der Betriebsfestigkeit für gewöhnlich vorliegt, vgl. Abbildung 3.12.

Der Vergleich zwischen Rechnung und Versuch hat an beiden untersuchten Messdatensätzen zu einer Unterschätzung der tatsächlichen Degradationsrate im Modell geführt. Um diese Unterschätzung zu beheben, kann eine Anpassung der Degradationsmatrix des Normalbetriebs unter Berücksichtigung der Stromabhängigkeit erfolgt. Darüberhinaus ist es auch möglich eine Temperaturabhängigkeit in die Degradationsmatrix einzubeziehen, sodass ein weiterer schädigender Beitrag berücksichtigt wird. Dazu sind jedoch eine große Vielzahl an Versuchen notwendig, um eine sichere Interpolation der Degradationsraten durchführen zu können. Ferner ist es auch möglich, dass zukünftig die schnellen Stromänderungen hinsichtlich ihres schädigenden Beitrags bewertet werden können. Hierzu ist es allerdings notwendig, dass die Brennstoffzelle in einen Zustand betrieben wird, der zu einem sehr schnellen Lebensdauerende führt, was aufgrund der hohen Anschaffungskosten einer Brennstoffzelle unerwünscht ist.

Wie bei der Lebensdauerabschätzung für mechanisch beanspruchte Bauteile treten auch bei Brennstoffzellen Differenzen zwischen Rechnung und Versuch auf. Liegen Erfahrungen aus einer größeren Anzahl von Versuchen und Berechnung vor, kann über relative Betrachtungen diese Differenz deutlich verringert werden [BONI13].

5 Ausblick

Grundsätzlich ist eine rechnerische Abschätzung der Lebensdauer von Brennstoffzellen mit den Methoden der Betriebsfestigkeit möglich. Zurzeit neigt die Berechnung zur Überschätzung der Lebensdauer. Wie vorher diskutiert wurde kann dieses durch eine Anpassung der Degradationsfaktoren, insbesondere in der Degradationsmatrix, optimiert werden. Zum anderen können auch zukünftig schnelle Stromänderungen hinsichtlich ihrer Schädigung bewertet werden, wenn hierzu die notwendige Daten vorliegen.

In der Betriebsfestigkeit existiert ebenfalls ein Unterschied zwischen der rechnerischen Lebensdauerabschätzung und Versuchsergebnissen. Dieser wurde mit dem Einführen einer relativen Schadenssumme deutlich verringert. Die Vorgehensweise der relativen Schadenssumme ist im Kapitel 3.1.2 beschrieben. Allerdings kann nur eine sinnvolle relative Schadenssumme definiert werden, wenn ein großer Umfang an Versuchs- und Berechnungsergebnissen vorliegt.

Mit zunehmendem Datenumfang kann auch die Qualität der Lebensdauerabschätzung verbessert werden. Denkbar ist eine Ausweitung des Konzepts auf andere Arten von Brennstoffzellen.

Den größten wissenschaftlichen Gewinn aus diesem Konzept erfolgt durch eine Verknüpfung mit einem physikalisch-chemischen Modell, was innerhalb des Forschungsprojekts durchgeführt wurde und der Industrie in Form eines Programms zur Verfügung gestellt wurde. Somit werden über die schädigenden Ereignisse hinaus ihre Wirkung im Inneren der Brennstoffzelle

verdeutlicht. Daraus lassen sich Maßnahme zur Verlängerung der Lebensdauer ableiten.

Auch ist es möglich, dass die Methode für das Monitoring einer Brennstoffzelle während des laufenden Betriebs Anwendung findet, um eine Aussage über die Restlebensdauer zu erhalten. Anhand der Messwerte kann während des Betriebs die Parametrierung des Modells auf die spezifischen Betriebsbedingungen angepasst werden und Treffsicherheit erhöht werden.

Bemerkenswert ist die bereits hohe Treffsicherheit dieser neuen Lebensdauerabschätzung. Allerdings bleibt aufgrund der wenigen Versuche noch weiterhin Potential für zukünftige Forschung auf diesem Gebiet.

6 Literaturverzeichnis

- [ALBE37] W. A. J. Albert
Über Treibseile im Harz
Archiv für Mineralogie, Geognosie, Bergbau und
Hüttenkunde, 10, S.215-234, 1837
- [ARTL12] T. Artl
Methodische Untersuchung von Alterungseffekten an
Brennstoffzellen mittels Synchrotronradiografie und –
tomografie
Technische Universität Berlin, 2012
- [ATKI98] P. W. Atkins
Chemie: einfach alles
2. Korr. Auflage, Weinheim, Wiley-VCH, 1998
- [BEIT97] W. Beitz, K.-H. Grote
Dubbel: Taschenbuch für den MAschinenbau
19. Auflage, Heidelberg, Springer-Verlag, 1997
- [BESS07] S. Besse, et al.
General Durability Issues and Requirements Related to
Back up Power Applications
International workshop on degradation issues of fuel
cells, Hersonessos, Crete, Greece, 2007
- [BERN02] T. Berning
Three-Dimensional Computational Analysis of
Transport Phenomena in a PEM Fuel Cell
University of Victoria, 2002

- [BONI13] S. Bonitz, R. Masendorf, A. Esderts
Estimating the Lifetime of Fuel Cells by the Methods of
Fatigue-Strength Analysis under Variable Stress
Amplitude
Materials Testing, Vol. 55, No. 9, S. 678-682, 2013
- [BORU06] R. Borup, J. R. Davey, F. H. Garzon, P. M. Welch
PEM Fuel Cell Electrocatalyst Durability Measurements
Fuel Cell Seminar November 13-17, Honolulu, Hawaii,
2006
- [BORU07] R. Borup, et al.
Effect of Fuel Impurities on PEM Fuel Cells
International Workshop on Degradation Issues of Fuel
Cells, Hersonessos, Crete, Greece, 2007
- [BORU07a] R. Borup, et al.
Effect of Water Management on Stack Degradation
International Workshop on Degradation Issues Of Fuel
Cells, Hersonessos, Crete, Greece, 2007
- [BORU09] R., Borup u.a.
Scientific Aspects of Polymer Electrolyte Fuel Cell
Durability and Degradation
Chem. Rev., 2007, 3904-3951
- [BRUI08] F. A. de Bruijn, V. A. T. Dam, G. J. M. Janssen
Review: Durability and Degradation Issues of PEM Fuel Cell
Components
Fuel Cells, Wiley-Vch Verlag GmbH & Co. KGaA, Vol. 8,
Nr. 1, 2008
- [BÜCH09] F. N. Büchi, M. Inaba, T. J. Schmidt
Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability
New York, Springer Science + Business Media, 2009

- [BUND08] N. N.
Die EU-Verordnung zur Verminderung der CO₂-
Emissionen von Personenkraftwagen
http://www.bmub.bund.de/fileadmin/bmu-import/files/pdfs/allgemein/application/pdf/eu_verordnung_g_co2_emissionen_pkw.pdf, Stand 10.02.2015
- [BUXB92] O. Buxbaum
Betriebsfestigkeit: Sichere und wirtschaftliche Bemessung
schwingbruchgefährdeter Bauteile
2. Auflage, Düsseldorf, Verlag Stahleisen, 1992
- [DIN 50100] DIN 50100
Werkstoffprüfung; Dauerschwingversuch, Begriffe,
Zeichen, Durchführung, Auswertung
Beuth Verlag GmbH, 1978
- [GASS39] E. Gaßner
Festigkeitsversuche mit wiederholter Beanspruchung im
Flugzeugbau
Deutsche Luftwache, Ausgabe Luftwissen 6 (2), 61-64, 1939
- [GOES14] S. Gößling
Teststandbasierte Dauerbetriebsergebnisse und deren
modellbasierte Auswertung
Abschluss-Workshop für „Lebensdauerprognose von PEM-
Brennstoffzellen“, Vortrag, Ulm, Jan. 2014
- [GUDE99] H. Gudehus, H. Zenner
Leitfaden für eine Betriebsfestigkeitsrechnung
4. Auflage, Düsseldorf, Stahleisen, 1999
- [EIDE09] Björn Eide
Regelung und Optimierung eines Brennstoffzellensystems
für die Hausenergieversorgung
Kassel, university press GmbH, 2009

- [EULI94] K.-G. Eulitz, A. Esderts, K. L. Kotte, H. Zenner,
Lebensdauervorhersage I
Forschungskuratorium Maschinenbau, Forschungsheft 184,
Frankfurt, 1994
- [EULI97] K.-G. Eulitz, H. Döcke, K. L. Kotte, H. Zenner
Lebensdauervorhersage II
Forschungskuratorium Maschinenbau, Forschungsheft 227,
Frankfurt, 1997
- [FINS07] F. Finsterwalder
PEFC Stack Durability in Automotive Applications
International Workshop on Degradation Issues of Fuel Cells,
Hersonessos, Crete, Greece, 2007
- [FKM12] Forschungskuratorium Maschinenbau
Rechnerischer Festigkeitsnachweis für Maschinenbauteile
6. Überarbeitete Ausgabe, VDMA-Verlag, Frankfurt am
Main, 2012
- [HAIB06] E. Haibach
Betriebsfestigkeit: Verfahren und Daten zur
Bauteilberechnung
3. Auflage, Berlin, Springer-Verlag, 2006
- [HEYN15] R. Heyne:
Lebensdauerprognose von elektrochemischen Systemen
unter besonderer Berücksichtigung von Brennstoffzellen
Dissertation, Schriftenreihe des Energie-
Forschungszentrums Niedersachsen 32, Cuvillier, 2015
- [HERB10] F. Herb:
Alterungsmechanismen in Lithium-Ionen-Batterien und
PEM-Brennstoffzellen und deren Einfluss auf die
Eigenschaften von daraus bestehenden Hybrid-Systemen
Dissertation, Universität Ulm, 2010

- [HICK09] M. Hicks, D. Pierpont
Application of Accelerated Testing and Statistical Lifetime Modeling to Membrane Electrode Assembly Development
Polymer Electrolyt Fuel Cell Durability, Springer, S. 385-396, 2009
- [HOFF87] K. Hoffmann
Eine Einführung in die Technik des Messens mit Dehnungsmeßstreifen
Hottinger Baldwin Messtechnik GmbH, Darmstadt, 1987
- [JENN04] S. Jenne,
Ermittlung und Bewertung von Beanspruchungs- und Belastungskollektiven von Radsatzwellen eines ICE3 der Deutschen Bahn
Clausthal-Zellerfeld, Papierflieger, 2004
- [JONA09] K. Jonas,
Online-Alterungsdiagnose und belastungsabhängige Lebensdauerprognose von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen
Nummer 702, Reihe 12, Fortschritt-Bericht VDI, Berlin, VDI Verlag, 2009
- [KERR07] J. Kerres, F. Schönberger
Fundamental Aspects of Membrane Degradation
International Workshop on Degradation Issues of Fuel Cells
Hersonesses, Crete, Greece, 2007
- [KLOT36] W. Klot, T. Stoppel
Beanspruchungen und Sicherheiten in den Landmaschinen
VDI-Zeitschrift, 80:85-92, 1936
- [KNIG04] S. D. Knights, K. M. Colbow, J. St-Pierre, D. P. Wilkinson
Aging mechanisms and lifetime if PEFC and DMFC
Journal of Power Sources, Vol. 127, S. 127-134, 2004

- [KÖHL12] M. Köhler, S. Jenne, K. Pötter, H. Zenner
Zählverfahren und Lastannahme in der Betriebsfestigkeit
Berlin, Springer-Verlag, 2012
- [KURZ13] Peter Kurzweil
Brennstoffzellentechnik
Springer Fachmedien Wiesbaden, 2013
- [LARM03] J. Larminie, A. Dicks
Fuel Cells Systems explained
West Sussex, John Wiley & Sons, zweite Auflage, 2003
- [LEDJ01] K. Ledjeff-Hey, F. Mahlendorf, J. Roes
Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung
C.F. Müller Verlag, Heidelberg, 2001.
- [LIU06] D. Liu, S. Case
Durability study of proton exchange membrane fuel cells
under dynamic testing conditions with cyclic current profile.
In: Journal of Power Sources, Vol. 162 (2006), S. 521-531
- [MAUC99] H. Mauch, H. Zenner
Lebensdauerstatistik: Leitfaden zur Statistik in der
Betriebsfestigkeit
FVA-Abschlussbericht, FVA-Forschungsvorhaben 304/I,
Frankfurt, FVA, 1999
- [MENC12] M. M. Mench, E. C. Kumbur, T. N. Veziroğlu
Polymer Electrolyte Fuel Cell Degradation
Oxford, Elsevier Inc., 2012
- [MOTU07] S. Motupally
Degradation Mechanisms in Transportation PEM Fuel Cells
International Workshop on Degradation Issues of Fuel Cells
Hersonesses, Crete, Greece, 2007

- [N.N.10] N. N.
Brennstoffzelle (BRZ)
Themengebiet: Thermodynamik
Internet am 19.12.2013
http://www.sciencelabs.edu.tum.de/fileadmin/w00bfi/www/Versuchsanleitungen/Brennstoffzelle_Science.pdf
- [YU09] P. T. Yu, et al.:
Carbon-Support Requirements for Highly Durable Fuel Cell Operation. Felix N. Büchi, Minoru Inaba, Thomas J. Schmidt (Hrsg.), New York : in Polymer Electrolyte Fuel Cell Durability, Springer, 2009, S. 29 - 57
- [PEI08] P. Pei, Q. Chang, T. Tang
A quick evaluating method for automotive fuel cell lifetime
International Journal of hydrogen Energy 33 (2008), 3829-3836
- [SCHM02] S. Schmitz
Thermodynamische Analyse eines Brennstoffzellen- Systems zur dezentralen Energieversorgung
Fortschritt-Berichte VDI, Reihe6, Nr.475, VDI Verlag, Düsseldorf, 2002
- [SCHO11] J. Scholta,, J. Pawlik, N. Chmielewski, L. Jörissen
Longevity test results for reformat polymer electrolyte membrane fuel cell stacks,
Journal of Power Sources 196 (2011), 5264-5271
- [SCHU09] M. Schulze, K. A. Friedrich, A. Haug
Überblick über die Degradationsmechanismen in PEFC F-Cell 2009, 29. September, Stuttgart, 2009
- [TANI04] A. Taniguchi, et al.
Analysis of electrocatalyst degradation in PEMF caused by cell reversal during fuel starvation
Journal of Power Sources, Vol. 130, S 42-49, 2004

- [TEIC41] Teichmann, A.
Grundsätzliches zum Betriebsfestigkeitsversuch
Jahrbuch der Deutschen Luftfahrtforschung, (1941), 1467-1472
- [LIU06] D. Liu
Durability Study of Proton Exchange Membrane Fuel Cells via Experimental Investigations and Mathematical Modeling
Dissertation, Virginia Polytechnic Institute, Virginia, 2006
- [JONA09] Konstantin Jonas:
Online-Alterungsdiagnose und belastungsabhängige Lebensdauerprognose von Polymerelektrolyt-Brennstoffzellen,
VDI Verlag GmbH, Düsseldorf, 2009
- [SCHO11] J. Scholta, J. Pawlik, N. Chmielewski, L. Jörissen
Longevity test results for reformate polymer electrolyte membrane fuel cell stacks
Journal of Power Sources, Vol. 196, S. 5264–5271
- [LINS12] N. Linse
Start/stop phenomena in polymer elektrolyte fuel cells
Dissertation, Erlangen-Nürnberg, 2012
<http://e-collection.library.ethz.ch/eserv/eth:5353/eth-5353-01.pdf> (24.02.2012)
- [WESS07] S. Wessel
PEM Fuel Cell Durability: Comparison of Field and Laboratory Results
International Workshop on Degradation Issues Of Fuel Cells, Hersonessos, Crete, Greece, 2007
- [WHEE08] D. Wheeler, G. Sverdrup
2007 Status of Manufacturing: Polymer Electrolyte Membrane (PEM) Fuel Cells
Technical Report, NREL/TP-560-41655, National Renewable Energy Laboratory, 2008

- [WÖHL58] A. Wöhler
Bericht über die Versuche, welche auf der königl.
Niederschlesisch-Märkischen Eisenbahn mit Apparaten zum
Messen der Biegung und Verdrehung von
Eisenbahnwagenachsen während der Fahrt angestellt wurden
- [WU08] J. Wu, Z. Y. Xiao, W. Haijiang, M. Blanco, J. J. Martin, J.
Zhang
Diagnostic tools in PEM fuel cell research
Part I Electrochemical techniques, International Journal of
Hydrogen Energy, Vol. 33, S. 1735-1746, 2008
- [XIE05] J. Xie, et al.
Durability of PEFCs at High Humidity Conditions
Journal of the Electrochemical Society, Vol. 152 (1), S.
A104-A113, 2005

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 3.1: Beanspruchbarkeit eines schwingenden Bauteils	8
Abbildung 3.2: Von der Beanspruchungs-Zeit-Funktion zum Kollektiv, schematische Darstellung	10
Abbildung 3.3: Einteilung der Beanspruchungs-Zeit-Funktion in Klassen	11
Abbildung 3.4: Beispielhaftes Kollektiv	12
Abbildung 3.5: Rainflowmatrix [JENN04]	13
Abbildung 3.6: Momentanwertzählung [KÖHL12, S.59]	14
Abbildung 3.7: zweiparametrische Momentanwertzählung [KÖHL12, 62]	15
Abbildung 3.8: Schematische Darstellung einer Wöhlerlinie und ihre Näherung	16
Abbildung 3.9: Einfluss der Kollektivform auf die Lebensdauer, a) konstante Amplitude (Wöhlerlinie), b) Gauss-Standard (ca. Faktor 100 bezogen auf a)), c) Geradlinien-Verteilung (ca. Faktor 1.000 bezogen auf a))	19
Abbildung 3.10: Experimentelle Bestimmung der Teilschädigung für Beanspruchungsamplituden aus der Beanspruchungs-Zeit-Funktion	20
Abbildung 3.11: Modifikationen der Lebensdauerabschätzung	22
Abbildung 3.12: Treffsicherheit der Schadenssummen verschiedener Modifikationen [EULI97]	24
Abbildung 3.13: Prinzip Brennstoffzelle [BERN02]	29
Abbildung 3.14: Idealisierte Polarisationskurve aus [ARTL12], S.8	31
Abbildung 3.15: Polarisationskurve mit verschiedenen Degradationsmechanismen [HICK09]	36

Abbildung 4.1: Reversible Degradation (Beispiel: ISE)	42
Abbildung 4.2: Schematische Polarisationskurve.....	43
Abbildung 4.3: ZSW Langzeitmessung in Abhängigkeit der Zeit [SCHO11] ..	44
Abbildung 4.4: Darstellung des Ablaufs Klassierung der Ereignisse	47
Abbildung 4.5: Schematische Darstellung der Filterung des Ereignisses Normalbetrieb aus Messdaten.....	48
Abbildung 4.6: Darstellung der Stützstellen und der Degradationskurve	51
Abbildung 4.7: Dreidimensionale Degradationsmatrix	52
Abbildung 4.8: Bestimmung des Schädigungsanteil für jedes Element der Beanspruchungsmatrix	53
Abbildung 4.9: Schematische Darstellung der Filterung der Leerlaufspannung.....	54
Abbildung 4.10: Beispiel eines Start-Stopp-Vorgangs.....	56
Abbildung 4.11: Schematische Darstellung der Filterung nach schnellen Stromänderungen	57
Abbildung 4.12: Chronologischer Verlauf der programmiertechnischen Vorgehensweise.....	60
Abbildung 4.13: Schematische Darstellung des Filtern nach schnellen Stromänderungen	64
Abbildung 4.14: Schematische Darstellung der schnellen Stromänderungen ..	64
Abbildung 4.15: Stromdichte-Zyklus einer Langzeitmessung.....	68
Abbildung 4.16: Verweildauermatrix des Normalbetriebs, ZSW	70
Abbildung 4.17: Degradationsmatrix mit gemessenen Betriebspunkten, ZSW	71
Abbildung 4.18: Schädigungsmatrix der Normalbetriebs, ZSW	72
Abbildung 4.19: Verweildauer der Leerlaufspannung von der Langzeitmessung, ZSW	74
Abbildung 4.20: Stromdichte-Einzelzellspannung-Zyklus, ZBT.....	76

Abbildung 4.21: Verweildauermatrix des Normalbetriebs, ZBT	79
Abbildung 4.22: Schädigungsmatrix der Langzeitmessung, ZBT	81
Abbildung 4.23: Verweildauer der Leerlaufspannung, ZBT	83
Abbildung 4.24: Häufigkeitsmatrix schneller Stromänderungen, ZBT	84
Abbildung 4.25: Zusammenhang zwischen Degradationsrate und Stromdichte [SCHO11, S. 5268]	87

Tabellenverzeichnis

Tabelle 3.1: Brennstoffzellentypen	27
Tabelle 4.1: Stützstellen	49
Tabelle 4.2: Stromdichte-Zyklus	68
Tabelle 4.3: Lastniveaus Langzeitmessung ZBT	77
Tabelle 4.4: Vergleich Rechnung mit Versuchsergebnis	88

Anhang

```
%% Berechne ZSW
saveplot = 1;
%lade Messdaten
projectname='ZSW_Scan_2min_ext';
load('./Messdaten/ZSW_Scan_2min_ext_data.mat');

% ndat = length(Messdaten.Spannung);
% Messdaten.Zeit = Messdaten.Zeit(1:ndat);

%berechne Stromdichte und Einzelspannung
Stromdichte = Messdaten.Strom/Messdaten.aktiveFlaeche;
Einzelzellspannung = Messdaten.Spannung/Messdaten.Zellanzahl;

%% Messdaten ohne Veränderung der Steigung entfernen

ncutmin = 1000; % Minumum number of cut datapoints of zero diff

dU=diff(Einzelzellspannung);
inc =1;

found0inc = 0;

if dU(1) ~= 0
    Spannung_fil(inc) = Einzelzellspannung(1);
    Strom_fil(inc) = Stromdichte(1);
    inc = 2;
end

for i = 1:length(dU)

    if dU(i) ~= 0
        if found0inc > 0 && found0inc < ncutmin
            Spannung_fil(inc:inc+found0inc-1) =
Einzelzellspannung(i-found0inc+1:i);
            Strom_fil(inc:inc+found0inc-1) = Stromdichte(i-found0inc
+1:i);
            inc = inc+1+found0inc-1;
        end

        Spannung_fil(inc) = Einzelzellspannung(i+1);
        Strom_fil(inc) = Stromdichte(i+1);
        inc = inc+1;
        found0inc = 0;
    end

    if dU(i) == 0
        found0inc = found0inc + 1;
    end
end

%% Verweildauerzählung
```

```

% Verweildauerzählung Normalbetrieb
tc_Mat_Normalbetrieb=timecount2dim(Stromdichte,Einzelzellspannung,Messdaten.Zeit(2),[min(Stromdichte) max(Stromdichte) min(Einzelzellspannung) max(Einzelzellspannung)]);
plotmatrix(tc_Mat_Normalbetrieb)

if saveplot; saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Normalbetrieb.fig']);saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Normalbetrieb.png']);
view(25,30);saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Normalbetrieb_orth.fig']);saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Normalbetrieb_orth.png']);
end

% Verweildauerzählung Normalbetrieb ohne Leerlauf
% Filtern der Messwerte größer 0.02:
Strom0_index=find(Stromdichte > 0.02);
Strom0 = Stromdichte(Strom0_index);
Spannung0 = Einzelzellspannung(Strom0_index);
tc_Mat_Normalbetrieb_o_Leerlauf=timecount2dim(Strom0,Spannung0,Messdaten.Zeit(2),[min(Strom0) max(Strom0) min(Spannung0) max(Spannung0)]);

plotmatrix(tc_Mat_Normalbetrieb_o_Leerlauf)

if saveplot; saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Normalbetrieb_o_Leerlauf.fig']);saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Normalbetrieb_o_Leerlauf.png']);
view(25,30);saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Normalbetrieb_o_Leerlauf_orth.fig']);saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Normalbetrieb_o_Leerlauf_orth.png']);
end

% Verweildauerzählung Leerlaufspannung
% Filtern der Messwerte kleiner 0.02:
Strom0_index=find(Stromdichte <= 0.02);
Strom0 = Stromdichte(Strom0_index);
Spannung0 = Einzelzellspannung(Strom0_index);
tc_Mat_Leerlaufspannung=timecount2dim(Strom0,Spannung0,Messdaten.Zeit(2),[min(Strom0) max(Strom0) min(Spannung0) max(Spannung0)]);

plotmatrix(tc_Mat_Leerlaufspannung)

if saveplot; saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Leerlaufspannung.fig']);saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Leerlaufspannung.png']);
view(25,30);saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Leerlaufspannung_orth.fig']);saveas(gcf,[projectname '_Verweildauer_Leerlaufspannung_orth.png']);
end

%% Spr_nge

```

```

% H ufigkeitsz hlung Spr,nge
par.h=1; %R,ckstellbreite
par.cn = 400; %Klassenanzahl
par.startstop_threshold =0.1;
filtertime = inf;

Result = slope_amp_count(Stromdichte,Messdaten.Zeit,filtertime,par);

%Darstellung Umkehrpunktfolge als <berpr,fung
plot(Messdaten.Zeit,Stromdichte)
hold on;plot(Result.tp_val(:,1),Result.tp_val(:,2),'-r')

if saveplot; saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_UPF.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_UPF.png']);
end

plotmatrix(Result)
if saveplot; saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix.fig']);saveas(gcf,[projectname '_Sprungmatrix.png']);
view(25,30);saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_orth.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_orth.png']);
end

% H ufigkeitsz hlung Spr,nge bei unter 0.3V
% Filtern der Einzelzellspannungen unter 0.3V:
Spannung03_index=find(Einzelzellspannung < 0.3);
Spannung03 = Einzelzellspannung(Spannung03_index);
Strom03 = Stromdichte(Spannung03_index);
time03 = [0:Messdaten.Zeit(2):
(length(Spannung03)-1)*Messdaten.Zeit(2)];

% Spr,nge
par.h=1; %R,ckstellbreite
par.cn = 400; %Klassenanzahl
par.startstop_threshold =0.1;
filtertime = inf;

Result = slope_amp_count(Strom03,time03,filtertime,par);

%Darstellung Umkehrpunktfolge als <berpr,fung
plot(time03,Strom03)
hold on;plot(Result.tp_val(:,1),Result.tp_val(:,2),'-r')

if saveplot; saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_sma03_UPF.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_sma03_UPF.png']);
end

plotmatrix(Result)

```

```

if saveplot; saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_sma03.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_sma03.png']);
view(25,30);saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_sma03_orth.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Sprungmatrix_sma03_orth.png']);
end

%% Startstop

% H%ufigkeitsz%hlung Spr_nge
par.h=50; %R_ckstellbreite
par.cn = 100; %Klassenanzahl
par.startstop_threshold =0.05;
filtertime = inf;

Result = slope_amp_count(Stromdichte,Messdaten.Zeit,filtertime,par);

%Darstellung Umkehrpunktfolge als <berpr_fung
plot(Messdaten.Zeit,Stromdichte)
hold on;plot(Result.tp_val(:,1),Result.tp_val(:,2),'-r')

plotmatrix(Result)

%% Degradationsrechnung

DegMat = genDegMat_Konsort;

plotmatrix(DegMat)
if saveplot; saveas(gcf,[projectname
'_Degradationsmatrix.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Degradationsmatrix.png']);
view(25,30);saveas(gcf,[projectname
'_Degradationsmatrix_orth.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Degradationsmatrix_orth.png']);
end

DegMati = DegMat_interp(DegMat,tc_Mat_Normalbetrieb_o_Leerlauf);
plotmatrix(DegMati)
mybar(DegMati,tc_Mat_Normalbetrieb_o_Leerlauf)

if saveplot; saveas(gcf,[projectname
'_Degradationsmatrix_interp.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Degradationsmatrix_interp.png']);
view(25,30);saveas(gcf,[projectname
'_Degradationsmatrix_interp_orth.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Degradationsmatrix_interp_orth.png']);
end

% %% Sch%digung Berechnen
LD_calc = tc_Mat_Normalbetrieb_o_Leerlauf.Matrix .* DegMati.Matrix;

```

```

%Da Verweildauer in s:
LD_calc_h = LD_calc/3600;

% Matritze
LD.Matrix_name = 'Schädigungsmatrix';
LD.Matrix = LD_calc_h;

% Klassengrenzen
LD.class_x = tc_Mat_Normalbetrieb_o_Leerlauf.class_x;
LD.class_y = tc_Mat_Normalbetrieb_o_Leerlauf.class_y;
LD.class_z = [];

LD.x_descriptor = tc_Mat_Normalbetrieb_o_Leerlauf.x_descriptor;
LD.y_descriptor = tc_Mat_Normalbetrieb_o_Leerlauf.y_descriptor;
LD.z_descriptor = 'Schädigung in  $\mu V$ ';

plotmatrix(LD)

if saveplot; saveas(gcf,[projectname
'_Schaedigungsmatrix.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Schaedigungsmatrix.png']);
view(25,30);saveas(gcf,[projectname
'_Schaedigungsmatrix_orth.fig']);saveas(gcf,[projectname
'_Schaedigungsmatrix_orth.png']);
end

D = sum(LD.Matrix(isfinite(LD.Matrix)));

```

Abbildung A.1: Beispielprogramm für die Lebensdauerabschätzung von Brennstoffzellen

```

function Result=timecount2dim(I,U,dt,limits)
% Limits legt die Klassengrenzen fest in einem 1x4Vektor
% Imin= 0
% Imax= 1.0
% Umin= 0
% Umax= 1.0

Imin= limits(1);
Imax= limits(2);
Umin= limits(3);
Umax= limits(4);

Signallaenge=length(U);

Klassenanzahl_I=50;
Klassenanzahl_U=50;

dI=(Imax-Imin)/Klassenanzahl_I+1e-8;
dU=(Umax-Umin)/Klassenanzahl_U+1e-8;

Matrix=NaN(Klassenanzahl_U,Klassenanzahl_I); % Erstellen einer
Matrix mit Nullen in Abhängigkeit der Klassenbreite

for i=1:Signallaenge % Ersetzen der Nullen in der Matrix durch
Anzahl der Datenpunkte

    if isfinite(U(i)) && isfinite(I(i))

        U_Klasse=floor((U(i)-Umin)/dU)+1; %Bestimmung der Klasse für U
des iten Wertes
        I_Klasse=floor((I(i)-Imin)/dI)+1;

        if isnan(Matrix(U_Klasse,I_Klasse)) % Falls in Feld eine NaN
steht setze 0
            Matrix(U_Klasse,I_Klasse) = 0;
        end

        Matrix(U_Klasse,I_Klasse) = Matrix(U_Klasse,I_Klasse)+dt;

    end

end

%
%end

%% Datenausgabe

% Matritze
Result.Matrix_name = 'Verweildauermatrix';
Result.Matrix = Matrix;

```

```
% Klassengrenzen
Result.class_x = Imin+[1:Klassenanzahl_I]*dI;
Result.class_y = Umin+[1:Klassenanzahl_U]*dU;
Result.class_z = [];

Result.x_descriptor = 'j in A/cm^2';
Result.y_descriptor = 'U in V';
Result.z_descriptor = 'Verweildauer in s';
```

Abbildung A.2: Skript zur Klassierung mithilfe der Momentanwertzählung

```

function Result = slope_amp_count(data,time,filtertime,par)
% data - Datenvektor j der Klassiert werden soll (n x 1 oder 1 x n)
% time - Zeitvektor mit gleicher Vektorlänge wie data
% filtertime - Auswahl der Sprünge mit einer Sprungdauer (dt)
kleiner (<)
% filtertime (in Sekunden). Deaktivieren durch: inf.
% par - Einstellungen für die Umkehrpunktberechnung
% par.startstop_threshold (default: 0)
% par.cn - Klassenanzahl (default: 100)
% par.cl - Klassenuntergrenze (default: min(data))
% par.cu - Klassenobergrenze (default: max(data))
% par.h - Rückstellbreite in %
% Wenn par nicht definiert wird, werden default werte verwendet

%% INPUT data (testwerte)
% data=[1 2 3 5 2 10 -10 2 4 5 1 2];
% dt= 0.2;
% %
% %
% % create time vector
% time=[1:length(data)]*dt;
% filtertime = 10 %s

%% Turning Point Calculation

% Manage Data size
if size(data,2) > size(data,1)
    data = data';
end
if size(time,2) > size(time,1)
    time = time';
end

if length(data) ~= length(time)
    error('time and data must be of same length!')
end

if nargin < 3
    par = struct;
    warning('default settings for turning point calculation are used')
end

% Set default values
if isfield(par,'cn') == 0; par.cn = 100; end
if isfield(par,'startstop_threshold') == 0; par.startstop_threshold
= 0; end
if isfield(par,'cl') == 0; par.cl = min(data); end
if isfield(par,'cu') == 0; par.cu = max(data); end
if isfield(par,'h') == 0; par.h = 50; end

% prepare param vector
param = [par.cl par.cu par.cn];

```

```

function realjump = find_undersupply(Messdaten, Einzelzellspannung,
Stromdichte, startstops)

% H%ufigkeitsz%hlung Spr_nge bei unter 0.3V
% Filtern der Einzelzellspannungen unter 0.3V:
Spannung03_index=find(Einzelzellspannung < 0.3);
Spannung03 = Einzelzellspannung(Spannung03_index);
Strom03 = Stromdichte(Spannung03_index);
time03 = Messdaten.Zeit(Spannung03_index);

plot(Messdaten.Zeit, Einzelzellspannung, '-r'); hold on
%plot(time03, Spannung03)
plot(Messdaten.Zeit, Stromdichte, '-g')

t_tol = 10; % Zeit in s, in der Spr_nge, vorherigen Spr_ngen
zugeordnet werden.

%Hauptspr_nge herausfiltern
dtime03=diff(time03);
ind_dtime03_sel=find(dtime03 >=t_tol);
plot(time03(ind_dtime03_sel+1), Spannung03(ind_dtime03_sel
+1), 'or', 'markersize', 16)

dt = Messdaten.Zeit(2)-Messdaten.Zeit(1);
t_myjumps = time03(ind_dtime03_sel+1);
ind_myjumps = t_myjumps/dt+1;
plot(Messdaten.Zeit(ind_myjumps), Einzelzellspannung(ind_myjumps), 'xr
', 'markersize', 16)

t_search = 10; %Zeitspanne ueber welche der Sprung ermittelt werden
soll
plot(Messdaten.Zeit(ind_myjumps-t_search/
dt), Stromdichte(ind_myjumps-t_search/dt), 'xk', 'markersize', 16)

% filtern der Unterversorgungspunkte, sodass Startstops nicht
gezaehlt
% werden
t_tol_startstop = 30; %Toleranzzeit in der ein
Unterversorgungssprung zu einem Startstopereignis gewertet wird
dt = Messdaten.Zeit(2)-Messdaten.Zeit(1);
ind_tol_startstop = t_tol_startstop / dt;
n_jumps = length(ind_myjumps);
inc = 1;
realjump = [];
for i= 1:n_jumps
    krit = abs(startstops.dtruestop-ind_myjumps(i))<
ind_tol_startstop;
    if max(krit) %Ereignis ist ein Startstop und keine
Unterversorgung
        %Mache nix
    else %Ereignis ist echte Unterversorgung!

```

```

        realjump(inc) = ind_myjumps(i);
        inc = inc+1;
    end
end

if ~isempty(realjump)
    disp('Found Real Jumps!')

    plot(Messdaten.Zeit(realjump),Einzelzellspannung(realjump),'xr','mar
kersize',16)
else
    disp('Sorry, found NO Real Jumps, only startstops!')
end

end

```

Abbildung A.3: Darstellung des Skripts der Häufigkeitzählung der schnellen Stromänderungen

```
function [startstop] =  
find_startstop(Einzelzellspannung,Stromdichte)  
  
true = Stromdichte<0.02 & Einzelzellspannung<0.2;  
dtrue = diff(true);  
dtruestop=find(dtrue == 1);  
stops=length(dtruestop);  
dtruestart=find(dtrue == -1);  
starts=length(dtruestart);  
  
fprintf('\nFound %8.0f stops and %8.0f starts in signal!\n', [stops  
starts]);  
  
startstop.dtruestop = dtruestop;  
startstop.dtruestart = dtruestart;  
  
end
```

Abbildung A.4: Darstellung des Skripts für die Auswertung der Start-Stopp-Vorgänge

```

function Result = genDegMat_Konsort()

%% Degenerationsmatrix nach Literatur

% j2deg gibt die Degradation zu der Stromdichte in Matrix an
% Beispiel j2deg
% j2deg=[ 0 0.2 0.33 0.46; -1.6 -4.2 -7.5 -10.3];
% %Toleranz fuer die Stromdichtesortierung
% toler_j=0.01;
Stuetzstellen = [.1 300; .3 20;.45 2; .55 1; .85 1; .95 150; ]; %[U
Degrate]

B = 2374.4;
C = 17.677;
D = 1.06639*10^-28;
E = 73.065;
F = 1;

%Stuetzstellen in Degenerationsmatrix einsortieren

Klassenanzahl_j = 50;
Klassenanzahl_UEZ = 50;

% Klassengrenzen der Betriebszustandsmatrix:
jmin = -0.04;
jmax = 2.0;
UEZmin = -0.0247;
UEZmax = 1.23;

% Degenerationsmatrix anlegen mit den Dimensionen der
Betriebsdatenmatrix
DegMat = NaN(Klassenanzahl_UEZ,Klassenanzahl_j);% Erstellen der
Matrix mit 0 in Abhängigkeit der Klassenbreite

%Klassenbreiten bestimmen
dj = (jmax-jmin)/Klassenanzahl_j+1e-8;
dUEZ = (UEZmax-UEZmin)/Klassenanzahl_UEZ+1e-8;

% Fitten der Punkte durch Funktionen
U = UEZmin+[1:Klassenanzahl_UEZ]*dUEZ;

%vars: B C F D E
y = B*exp(-U*C)+F+D*exp(U*E);

DegMat_Lit = repmat(y',1,Klassenanzahl_j);

```

```
%% Datenausgabe

% Matritze
Result.Matrix_name = 'Degradationsmatrix (Konsortium -
exponentieller fit)';
Result.Matrix = DegMat_Lit;

% Klassengrenzen
Result.class_x = jmin+[1:Klassenanzahl_j]*dj;
Result.class_y = UEZmin+[1:Klassenanzahl_UEZ]*dUEZ;
Result.class_z = [];

Result.x_descriptor = 'j in A/cm^2';
Result.y_descriptor = 'U in V';
Result.z_descriptor = 'Degradationsrate in \muV/h';
```

Abbildung A.5: Darstellung der Funktion für die Degradationsmatrix

```

function DegMati = DegMat_interp(DegMat,tc_Mat)
% interpoliere Degenerationmatrix auf Datenbereich der Verweildauerz
%hlung

X= repmat(DegMat.class_x,length(DegMat.class_x),1);
Y= repmat(DegMat.class_y',1,length(DegMat.class_y));
%rot90(repmat(DegMat.class_y,length(DegMat.class_y),1),1);
Z = DegMat.Matrix;

XI= repmat(tc_Mat.class_x,length(tc_Mat.class_x),1);
YI= repmat(tc_Mat.class_y',1,length(tc_Mat.class_y));
%rot90(repmat(tc_Mat.class_y,length(tc_Mat.class_y),1),1);

% Degradation interpolieren
ZI = interp2(X,Y,Z,XI,YI,'linear');

%% Datenausgabe der interpolierten Degradationsmatrix

% Matritze
DegMati.Matrix_name = 'Interpolierte Degradationsmatrix';
DegMati.Matrix = ZI;

% Klassengrenzen
DegMati.class_x = tc_Mat.class_x;
DegMati.class_y = tc_Mat.class_y;
DegMati.class_z = [];

DegMati.x_descriptor = tc_Mat.x_descriptor;
DegMati.y_descriptor = tc_Mat.y_descriptor;
DegMati.z_descriptor = DegMat.z_descriptor;

```

Abbildung A.5: Darstellung der Funktion für die interpolierte Degradationsmatrix